

Università degli Studi di Napoli “Federico II”

Facoltà di Agraria

Dipartimento di Scienze del Suolo, della Pianta e dell'Ambiente
Sezione Chimica Agraria

Dottorato di ricerca in Agrobiologia e Agrochimica

INTERAZIONI TRA ARSENIATO E OSSIDI DI FERRO NEGLI AMBIENTI NATURALI

Docente guida

Prof. Antonio Violante

Coordinatore

Prof. Antonio Violante

Candidato

Dott.ssa Stefania Del Gaudio

ANNI ACCADEMICI 2001-2004

INDICE

2

3.4. Conclusioni.....	80
4. NATURA E REATTIVITÀ DI OSSIDI DI FERRO OTTENUTI COPRECIPITANDO FE E AS.....	82
4.1. Scopo.....	83
4.2. Materiali e metodi.....	85
4.2.1. Preparazione dei campioni.....	85
4.2.1.1. Preparazione dell'ematite.....	85
4.2.1.2. Preparazione dei complessi Fe-As.....	85
4.2.2. Analisi chimiche.....	86
4.2.2.1. Dissoluzione selettiva.....	86
4.2.2.1.1. Determinazione di Fe e As in ossalato di ammonio acido.....	86
4.2.2.1.2. Determinazione Fe e As in acido cloridrico.....	87
4.2.2.2. Area superficiale.....	87
4.2.3. Analisi strumentali.....	88
4.2.3.1. Microscopia elettronica a trasmissione (TEM) e Microscopia elettronica a forza atomica (AFM).....	88
4.2.3.2. Diffrazione ai Raggi X.....	89
4.2.3.3. Analisi all'infrarossi (IR).....	90
4.2.4. Adsorbimento di P e desorbimento di As su e da ossidi di ferro coprecipitati con As.....	90
4.3. Risultati e discussione.....	92
4.3.1. Proprietà di ematiti sintetizzate in presenza di arseniato.....	92
4.3.1.1. Effetto dell'As sulla cristallizzazione della ferridrite.....	92
4.3.1.2. Composizione chimica delle ematiti di sintesi	94
4.3.1.3. Proprietà di superficie e morfologia delle ematiti.....	95
4.3.2. Influenza dell'arseniato sulla natura e reattività degli ossidi di ferro invecchiati a 50°C.....	98
4.3.2.1. Natura dei precipitati del ferro.....	98
4.3.2.1.1. Analisi diffrattometrica ai raggi X e all'infrarosso.....	98
4.3.2.1.2. Area superficiale.....	106
4.3.2.1.3. Analisi chimica dei precipitati.....	109
4.3.2.2. Reattività dei precipitati del ferro.....	112
4.3.2.2.1. Adsorbimento di fosfato.....	112
4.3.2.2.2. Desorbimento di arseniato in presenza di fosfato.....	115
4.4. Conclusioni.....	118
5. CONSIDERAZIONI FINALI.....	120
6. BIBLIOGRAFIA.....	121

1.INTRODUZIONE

1.1. L'ARSENICO E IL SUO CHIMISMO NEGLI AMBIENTI NATURALI

1.1.1. Proprietà chimiche, fisiche e biologiche dell'arsenico

L'arsenico appartiene al V gruppo della tavola periodica degli elementi. Il numero atomico è 33 e la densità di $5,72 \text{ g/cm}^3$; sublima a 613°C e presenta un punto di fusione di 814°C . La sua forma cristallina è di colore grigio metallico lucente.

All'aria l'arsenico metallico si ossida lentamente ricoprendosi di uno strato di colore bruno, ma a temperatura abbastanza elevata può venire incendiato e brucia spandendo fumi bianchi dal caratteristico odore agliaceo.

Gli stati di ossidazione sono: -3, 0, +3 e +5.

I più comuni composti inorganici sono l'ossido di arsenico trivalente (As_2O_3 , arsenico bianco) e l'ossido di arsenico pentavalente (As_2O_5). In acqua gli ossidi danno gli acidi corrispondenti, acido arsenioso (H_3AsO_3) e acido arsenico (H_3AsO_4). E' molto facile passare dall'acido arsenioso a quello arsenico perché lo stato di ossidazione +5 è quello termodinamicamente più stabile.

Dall'ossido di arsenico trivalente si ottengono gli arseniti corrispondenti, come l'arsenito di piombo, l'arsenito di rame e l'idruro arsenioso o arsina (AsH_3). L'arsina, che si forma in presenza di agenti riducenti, è molto volatile e si decompone a 250°C ; queste proprietà sono sfruttate per rivelare la presenza di arsenico in Spettrofotometria di Assorbimento Atomico (AAS), previa riduzione e produzione di idruri.

Con gli alogeni l'arsenico forma gli alogenuri, simili agli alogenuri del fosforo e dello zolfo ed assai diversi dagli alogenuri metallici: sono infatti liquidi o solidi a basso punto di fusione, facilmente volatili e, a contatto con l'acqua, producono gli idracidi corrispondenti.

A caldo l'arsenico si combina con molti metalli formando composti binari, gli arseniuri.

L'elemento forma anche composti organici di grande interesse. A partire dall'arsina si formano RAsH_2 , RAsH e R_3As . Per riduzione e metilazione successiva dell'acido arsenico si può ottenere l'acido monometilarsonico $\text{CH}_3\text{AsO}(\text{OH})_2$ (MMAA), l'acido dimetilarsinico $(\text{CH}_3)_2\text{AsO}(\text{OH})$ (DMAA) ed infine la trimetilarsina $(\text{CH}_3)_3\text{As}$ (TMA).

Le specie fitoplanctoniche possono trasformare As(V) in MMAA o in DMAA e liberare questi composti nell'acqua; questo spiega la loro presenza in soluzione, soprattutto nella zona eutrofica. Quello descritto è un meccanismo di detossificazione in quanto As(V) presenta una certa tossicità per il fitoplancton, mentre i composti organici hanno tossicità minore.

Tra le varie forme chimiche presenti nelle acque vi è l'arsenocolina $((\text{CH}_3)_3\text{As}+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})$, ritrovata nei gamberetti e nelle dafnie. L'arsenobetaina $((\text{CH}_3)_3\text{AsCH}_2\text{CO}_2\text{H})$ è stata ritrovata dapprima nei crostacei e successivamente in molti animali marini, dove rappresenta il composto organoarsenicale più abbondante. Più recentemente nei molluschi bivalvi è stato isolato lo ione tetrametilarsonio, che è il principale composto arsenicale dei tessuti branchiali (Momplaisir et al., 1991). Nell'alga bruna *Eklonia radiata* sono stati identificati degli arsenoribosidi. L'ossido di trimetilarsina, la trimetilarsina e alcuni arsenozuccheri sono stati identificati come componenti minori della frazione di arsenico totale in un numero limitato di organismi animali marini (Momplaisir et al., 1991).

Queste osservazioni hanno portato all'ipotesi che i processi biochimici che conducono a tali composti, implicino la presenza di arsenoetanolammina e arsenocolina come prodotti di transizione essenziali mentre le caratteristiche enzimatiche possono spiegare la predominanza degli arsenozuccheri nelle macroalghe e

dell'arsenobetaina negli organismi marini di livello trofico superiore (Phillips and Depledge, 1985).

La tossicità dell'arsenico e dei suoi composti è in relazione alle forme chimiche dell'elemento: i composti inorganici sono i più tossici, seguiti da quelli organici ed infine dal gas arsina (Buck, 1978).

1.1.2. Diffusione dell'arsenico nell'ambiente

L'arsenico è un elemento chimico normalmente presente in natura, è il 200 elemento in ordine di abbondanza nella crosta terrestre (Adriano, 1986) ed è rilevabile in molte acque ed in quasi tutti i tessuti animali e vegetali.

Esso è il costituente fondamentale di circa 250 minerali tra i quali i principali sono i solfuri: arsenopirite, realgar ed orpimento. Per quanto riguarda la sua abbondanza naturale, va segnalato, a titolo di esempio, che il tenore medio dell'elemento nella crosta terrestre si colloca intorno alle 2 ppm e che i livelli più elevati si riscontrano nelle rocce sedimentarie di natura argillosa (13 ppm, in media)

Nel suolo, mezzo nel quale l'arsenico tende generalmente ad accumularsi ed arricchirsi rispetto al substrato roccioso su cui si è formato (Yan-Chu, 1994), i suoi contenuti si attestano usualmente nell'intervallo 0.1-55 ppm (Adriano, 1986).

Il ciclo geochimico dell'arsenico, ovvero il suo ingresso, comportamento e destino nell'ambiente di superficie, è governato sia da fenomeni naturali sia da fattori antropici.

Tra i fenomeni naturali va annoverata, in primo luogo, l'attività vulcanica, mentre i processi di alterazione superficiale (weathering) e l'attività biologica svolgono un ruolo secondario

Ben più consistente è l'apporto fornito da un'ampia gamma di attività umane, le quali, in genere, influenzano e modificano i livelli ambientali di arsenico a scala locale.

Passando ad analizzare il comportamento dell'arsenico nell'ambiente di superficie ed il suo ciclo biogeochimico, va detto, innanzitutto, che la mobilità, biodisponibilità e tossicità dell'elemento sono strettamente dipendenti dalla sua speciazione come As trivalente ed As pentavalente. Infatti, l'arsenico trivalente è più mobile ed allo stesso tempo molto più tossico della forma pentavalente.

Da quanto appena detto, appare evidente come le condizioni di ossidoriduzione (redox) del sistema determinano la speciazione dell'arsenico e ne influenzino il comportamento. In ambienti ossigenati (suoli aerobici) l'arsenico è, infatti, presente principalmente nella forma pentavalente (arseniato), mentre in condizioni anaerobiche, con scarsa ossigenazione, predomina la fase ridotta trivalente (arsenito) (O'Neill, 1995).

L'arsenico pentavalente è poco mobile essendo facilmente fissato per adsorbimento dalle particelle del suolo (sostanza organica, minerali argillosi, ossidi ed idrossidi di ferro, di alluminio e di manganese), soprattutto a pH bassi, mentre, in confronto, più elevata è la mobilità dell'arsenico trivalente.

Nel suolo e nelle acque (le acque marine contengono circa 0,3 µg/l di As) i composti dell'arsenico vanno incontro a processi di ossidazione, riduzione, metilazione e demetilazione. Questi processi nel suolo dipendono dalle specie microbiche presenti, dal potenziale di ossidoriduzione e dalla presenza di ioni che competono per i siti di legame. Si formano così composti alchilici volatili ed in questo modo si ha una certa mobilizzazione dell'arsenico che viene trasferito nell'aria. La concentrazione di As nell'aria varia a seconda

che si tratti di aree incontaminate o di zone industrializzate: va da pochi $\mu\text{g}/\text{m}^3$ a qualche decina di $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (Lucisano, 1989).

Nell'ambiente acquatico il processo di metilazione/demetilazione è influenzato dal pH, dall'ossigenazione, dalla temperatura dell'acqua e dalla composizione dei sedimenti; il risultato è la formazione di composti metilati, di diverso potenziale tossico, che possono essere assunti e quindi trovarsi nelle specie acquatiche. La flora e la fauna acquatiche hanno la capacità di accumulare As ma soltanto in pochi casi si può parlare di biomagnificazione.

Anche i processi chimici innescati da microrganismi influenzano significativamente la disponibilità ed il comportamento dell'elemento. Alcuni microrganismi, infatti, sono in grado di ridurre le forme ossidate mediante un'ampia gamma di meccanismi, il più importante dei quali è legato alla respirazione anaerobica.

Sebbene l'arsenico sia presente in natura fondamentalmente in forme inorganiche, l'attività microbica può produrre, durante i processi di riduzione dell'elemento, acido metilarsinico o dimetilarsinico e quindi composti volatili come l'arsina (Yan-Chu, 1994), che vengono direttamente rilasciati nell'atmosfera.

L'assunzione dell'elemento da parte dei vegetali terrestri dipende non soltanto dalle concentrazioni nel terreno ma anche dalla specie botanica in quanto alcune piante hanno la capacità di accumulare As nei loro tessuti (Reilly, 1991).

La felce, *Pteris italica* vittata, esibisce interessanti proprietà nell'assorbire grandi dosi di arsenico dal suolo. Tale capacità della pianta è assolutamente sbalorditiva. Infatti, le felci possono contenere livelli di arsenico fino a 200 volte più alti del terreno in cui crescono. Sorprendentemente, gli scienziati hanno scoperto che le felci accumulano arsenico anche quando crescono in terreni non

contaminati, che ne contengono un fondo naturale fino a una parte per milione. Anche in questo caso, la concentrazione nelle piante arriva a essere oltre 200 volte quella nel terreno. Per ora gli scienziati non hanno alcuna idea del perché le felci accumulino l'arsenico, che non solo non le danneggia, ma sembra addirittura favorirne la crescita. La pianta potrebbe rivelarsi quindi utilissima per ripulire da questo velenoso metallo pesante numerosi terreni

1.1.3. Produzione e utilizzi dell'arsenico

In natura l'arsenico nativo si trova soltanto in piccole quantità cristallizzato in concrezioni grigie. I minerali che lo contengono sono il realgar (As_4S_4) di colore rosso rubino, l'orpimento (As_2S_3) di colore giallo limone e l'arsenopirite, l'unico sfruttato industrialmente. Più che in giacimenti autonomi l'arsenopirite si trova dispersa nei minerali solforati di altri metalli, come la pirite. Dalla lavorazione di questi minerali contenenti ferro, rame, piombo ed altri metalli si ottiene, come sottoprodotto, l'ossido di arsenico trivalente. Questo composto viene estratto dai gas di combustione raccolti dopo la vaporizzazione durante la fusione degli altri metalli. La fuliggine viene purificata fino ad ottenere una miscela al 97% di As_4O_6 ed al 3% di ossidi di altri elementi, tra cui il più importante è Sb_2O_3 . La produzione mondiale di ossido di arsenico è di circa 60000 t/anno (Reilly, 1991).

L'arsenico metallico allo stato di estrema purezza trova applicazione soltanto in elettronica per le sue proprietà semiconduttrici; viene utilizzato anche come componente di leghe metalliche nelle quali, introdotto in piccole quantità, ha la proprietà di conferire durezza e resistenza termica (produzione di acciaio, ottone e piombo).

La quantità maggiore di arsenico è stata utilizzata, sotto forma dei suoi composti, nell'industria chimica con impieghi soprattutto nel campo farmaceutico e in quello agricolo. Erbicidi, fungicidi, insetticidi, conservanti del legno, rodenticidi e antiparassitari zootecnici contenenti As erano molto utilizzati in passato, mentre oggi le restrizioni per la tossicità dell'elemento ne hanno fortemente limitato o bandito l'uso.

Tra i composti arsenicati impiegati nelle produzioni agricole ricordiamo l'arseniato di piombo, l'arseniato di rame, l'aceto-arseniato di rame, l'arseniato di sodio e l'acido cacodilico. L'arsenito di piombo, utilizzato estensivamente come insetticida del tabacco, ha portato ad alte assunzioni dell'elemento da parte dei fumatori; i trattamenti con arsenicali spray per prevenire infestazioni di insetti sui meli ha portato alla contaminazione dei frutti; l'impiego di arsenicali utilizzati per la terapia e la profilassi di alcune parassitosi degli ovini ha causato accumulo e persino casi di avvelenamento umano nelle aziende agricole. Un altro impiego dei composti dell'arsenico, tramite l'incorporazione dell'acido arsanilico nei mangimi, è come promotore di crescita per suini e avicoli.

L'arsenito di rame era utilizzato in passato come pigmento per pitture (verde di Scheele) ma poi è stato completamente abbandonato per la sua tossicità, così come il minerale orpimento contenente sesquisolfuro di arsenico (di colore giallo); quest'ultimo composto, preparato artificialmente, trova impiego in conceria per la depilazione delle pelli ed in pirotecnica per dare ai fuochi d'artificio il colore azzurro.

L'elemento viene anche impiegato nella produzione di pigmenti per smalti e nella produzione di vetri.

L'arsenico ed i suoi composti nel passato hanno avuto grande importanza in campo medico come curativi. Ai tempi di Marco Polo

in Cina l'arsenico aveva un posto importante come curativo di un tipo di malaria; alcune popolazioni orientali facevano uso di ossido di arsenico trivalente, come tonico generale e composto dalle proprietà cosmetiche. La medicina omeopatica veterinaria e umana utilizzano tuttora questo composto; l'arsenico a piccole dosi è stato anche recentemente impiegato per trattare alcuni malati di leucemia che non rispondevano alle terapie.

L'attività terapeutica degli arsenicali trivalenti deriva dal loro alto potere di combinazione con i gruppi tiolici di alcuni componenti cellulari cui sono particolarmente sensibili alcuni microrganismi, come le leptospire, i tripanosomi, i treponemi e, negli animali superiori, i tessuti ricchi di proteine sulfidrilate (pelle, tubuli contorti renali e fegato).

Nel passato, e per molte centinaia di anni, è probabile che la larga diffusione di preparati farmaceutici e altri prodotti contenenti As, abbia fatto sì che l'elemento venisse utilizzato come uno dei più comuni veleni per omicidi e suicidi.

1.1.4.L'assorbimento ed il metabolismo dell'arsenico

L'arsenico inorganico, sia trivalente che pentavalente, viene facilmente assorbito dagli alimenti nel tratto gastro-intestinale in quantità che dipendono dalla forma chimica in cui l'elemento si presenta. L'arsenico assorbito viene prontamente trasportato a tutti gli organi ed i tessuti come complesso, probabilmente tramite α -globuline. Dopo 24 ore le concentrazioni negli organi generalmente iniziano a decrescere per l'eliminazione di arsenico dall'organismo, che avviene principalmente con le urine, mentre nella pelle si assiste ad un incremento dei livelli per numerosi giorni. L'accumulo si può avere nella pelle, nelle unghie, nei capelli ed in piccola quantità nelle ossa e nei muscoli.

I composti di arsenico organico sono generalmente considerati assorbibili in bassa misura dai mammiferi e vengono rapidamente eliminati con le urine. La biometilazione quindi può essere considerata una detossificazione perché i composti metilati dell'arsenico sono meno tossici e più facilmente escreti. Il metabolismo degli organoarsenicali all'interno dell'organismo umano non è ben conosciuto; sembra comunque che vengano eliminati, in gran parte nelle 24 ore successive l'ingestione, per via fecale ed urinaria senza subire alcuna trasformazione.

Le quantità di arsenico totale nel corpo sono tra 14 e 20 mg (Reilly, 1991). I livelli di As nel sangue e nelle urine sono stati utilizzati per misurare l'esposizione all'elemento tossico, mentre i capelli vengono impiegati specialmente nelle indagini medico-legali. In alcuni casi è stato possibile determinare il massimo cronologico di ingestione dell'elemento; in casi di avvelenamento acuto sono stati trovati livelli di As nei capelli da 5 a 700 mg/kg.

1.1.5. La tossicità dell'arsenico

L'arsenico può causare avvelenamento acuto o cronico.

Il principale responsabile dell'avvelenamento acuto è il triossido di arsenico, la cui dose letale è circa 70-180 mg. I composti trivalenti, a livello sistemico, provocano dilatazione dei capillari che, aumentando la permeabilità, produce cambiamenti del circolo e conseguenti alterazioni funzionali. Gli arsenicali trivalenti si combinano con i gruppi -SH di proteine, enzimi, coenzima A e glutatione ridotto. Gli arseniti inoltre si accumulano nei leucociti e deprimono l'attività degli enzimi contenenti gruppi tiolici, inclusa la DNA-polimerasi.

L'arsenico pentavalente, leggermente meno tossico della forma trivalente, inibisce i sistemi enzimatici come la α -glicerofosfato deidrogenasi e la citocromo-ossidasi.

La tossicità dell'arseniato è stata spiegata in termini di "imitazione molecolare" (Clarkson, 1993). L'arseniato imita il fosfato e viene perciò trasportato attraverso le membrane cellulari su trasportatori fosfato; di conseguenza la sua collocazione nei tessuti segue strettamente quella dei fosfati. La similarità strutturale dell'ossianione endogeno fosfato con gli ossianioni tossici di As V si può osservare nella Figura 1 ed è alla base del meccanismo di imitazione; le tre molecole sono tutte in forma monovalente e, a pH fisiologico, parzialmente ionizzate.

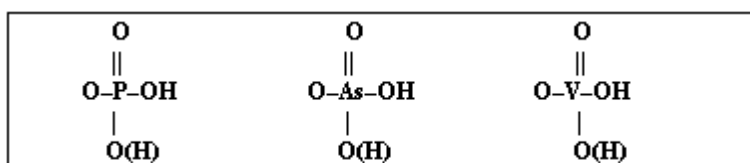


Figura 1 - Confronto tra le strutture chimiche di fosfato, arsenato e vanadato.

L'arseniato può imitare il fosfato endogeno così bene che può partecipare ad una sequenza di reazioni metaboliche fino al fallimento dell'imitazione ed al sopraggiungere delle conseguenze tossiche. Questa abilità nell'imitazione è stata dimostrata in numerosi tessuti di molte specie animali (Wettewrhahn-Jennette, 1981).

Gli ossianioni tossici interagiscono con alcuni noti recettori cellulari, come i recettori glucocorticoidei ed i recettori estrogeni. L'arsenato compete con il fosfato nei co-trasportatori fosfato Na-dipendenti nelle cellule di numerosi tessuti (Clarkson, 1993). Kenney e Kaplan (1988) hanno presentato la prova che la pompa sodio ed il

sistema di trasporto degli scambiatori anionici delle cellule dei globuli rossi umani accettano l'arsenato come congenere del fosfato.

La reazione di arsenolisi nella sintesi dell'ATP è l'esempio meglio studiato dell'imitazione tra arseniato e fosfato (Fig. 2). La via normale comprende l'addizione del fosfato alla 3-gliceraldeide fosfato per formare la 1,3 difosfoglicerato; questo intermedio dona il fosfato all'ADP per formare l'ATP. L'arsenato può sostituire il fosfato nel primo step di reazione ma il composto intermedio è instabile, idrolizza spontaneamente, non reagisce con l'ADP e quindi non si ha formazione di ATP e immagazzinamento di energia. In questo modo la sintesi dell'ATP è "disaccoppiata".

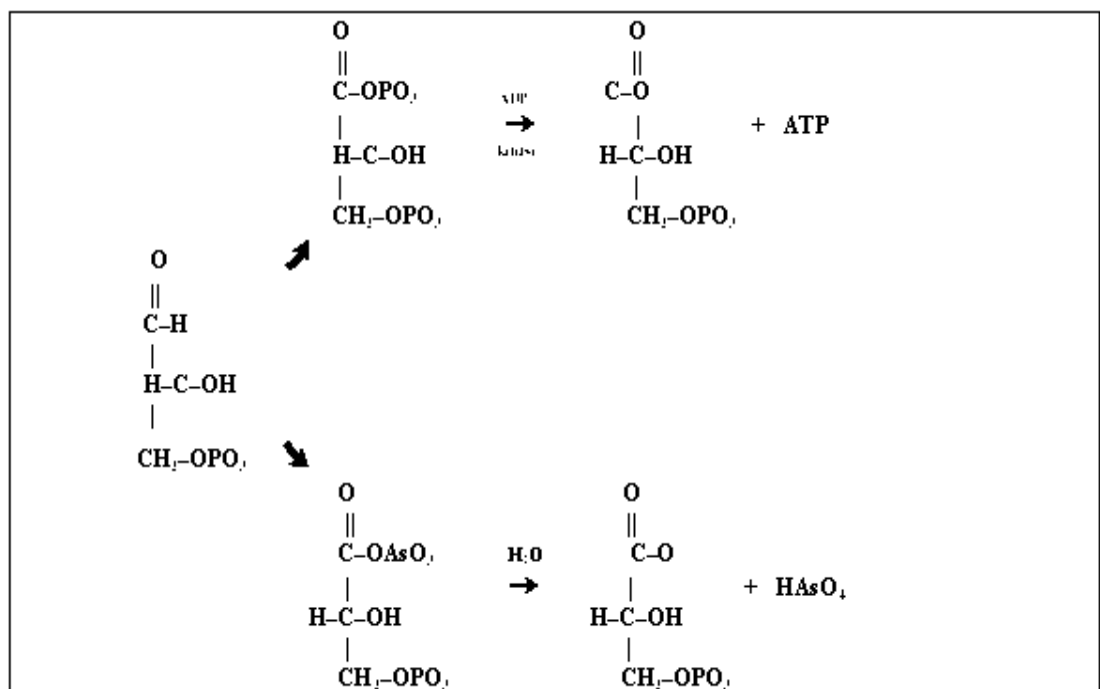


Figura 2 - Reazione di arsenolisi.

L'imitazione del fosfato nelle reazioni enzimatiche, comunque, non chiarisce completamente la tossicità dell'arsenico. L'arseniato può essere ridotto in vivo alla forma trivalente, che è legata ai gruppi -SH dell'acido α -lipoico e inibisce la piruvato deidrogenasi.

L'arsenico pentavalente influenza il metabolismo del selenio impedendogli di raggiungere il sito d'azione oppure aumentandone l'escrezione. Il selenio d'altra parte, se aggiunto alla dieta, può prevenire l'intossicazione da arsenico nei bovini, nei polli, nei suini, nei cani e nei ratti. Sono stati riscontrati effetti additivi di piombo ed arsenico nell'escrezione di coproporfirine (Lucisano, 1989). Sono state anche dimostrate interazioni tra Cd e As ed è probabile che la spiegazione sia ricercare nella similarità dei meccanismi d'azione dei differenti elementi nelle cellule e nei tessuti, specialmente l'interazione con i gruppi sulfidrilici.

I composti arsenicali che più frequentemente sono descritti come cause di intossicazioni, oltre l'ossido di arsenico trivalente, sono il solfuro ed il tricloruro di arsenico, i coloranti arsenicali, gli insetticidi arsenito di piombo e di calcio, le arsine.

Esiste un'ampia casistica epidemiologica, per cui l'ingestione di arsenico con acqua potabile o lunghi contatti con arsenicali usati come antiparassitari predispongono al carcinoma della pelle o al cancro del polmone. L'arsenico può essere cancerogeno ma i rilievi epidemiologici e le evidenze sperimentali sembrano talvolta in contraddizione (Reilly, 1991). Recentemente è stato suggerito che l'elemento da solo non è capace di provocare cancro e quindi sono necessari ulteriori studi per approfondire le conoscenze su questo ruolo (Momplaisir et al., 1991).

L'avvelenamento cronico provoca perdita di appetito, calo del peso, disturbi gastro-intestinali, neuriti periferiche, congiuntivite e

alterazioni cutanee, come ipercheratosi e melanosi. Quest'ultima malattia, che porta ad una colorazione scura della cute, è caratteristica della prolungata esposizione all'arsenico e può essere un fattore di predisposizione allo sviluppo del cancro alla pelle. L'assenza di effetti mutageni dell'arsenobetaina è stata accertata con prove sperimentali (Michel, 1987).

1.2 INTERAZIONE DI SPECIE DELL'ARSENICO CON COMPONENTI DEL SUOLO

Negli ambienti del suolo l'arsenico proveniente da minerali primari, presenti come arseniato di Fe, Mn e Ca o solfuri di As(III) amorfi o cristallini o introdotto da attività antropiche per aggiunta di pesticidi contenenti As, può essere rilasciato attraverso reazioni chimiche e attività biologica (microrganismi). Le forme inorganiche dell'As più importanti nel suolo sono gli arseniati e gli arseniti che interagiscono facilmente con componenti organici (sostanze umiche) ed inorganici (fillosilicati, ossidi di Fe, Al, Mn).

La fissazione di As sulla sostanza organica del suolo (acidi umici) è stata dimostrata, ma essendo l'arsenico un metalloide pentavalente in forma anionica esso tende a legarsi solo in parte su adsorbenti organici.

Sui fillosilicati sia l'arseniato che l'arsenito possono legarsi particolarmente sui siti di vertice e di spigolo di questi minerali argillosi. Tra i fillosilicati quelli del tipo 1:1, quali la caolinite, l'halloysite, la methalloysite etc., riescono a legare più facilmente le diverse forme dell'arsenico essendo percentualmente più elevati su questi minerali i siti a carica variabile (pH dipendenti) rispetto ai siti a carica permanente (negativi).

Gli anioni arseniato ed arsenito reagiscono fortemente con ossidi di Al, Fe e Mn, con allofani, etc., con i quali formano legami di coordinazione particolarmente stabili. Tali componenti del suolo

sono usualmente chiamati minerali a carica variabile, poiché i loro siti di superficie positivi e negativi sono pH dipendenti. Come sarà illustrato in seguito questi minerali sono colloidali positivi ai normali valori di pH del suolo (pH tra 4.0 e 8.0), ma le loro cariche positive aumentano al diminuire del pH. E' pertanto facile comprendere come leganti carichi negativamente, come gli ioni arseniato ed arsenito, siano fissati fortemente su tali tipi di minerali.

I minerali a carica variabile possono essere cristallini, a scarso ordine cristallino e non cristallini. Come descritto nel paragrafo successivo alcuni di essi sono usualmente presenti in molti suoli con caratteristiche pedologiche particolari ed hanno un ruolo importantissimo sulla mobilità e biodisponibilità di nutrienti ed inquinanti.

1.3. MINERALI A CARICA VARIABILE

I minerali (ossidi di ferro, alluminio, manganese, titanio, silicio, allofani, imogoliti) a carica variabile sono caratterizzati da particolari proprietà di superficie e di reattività nei confronti di anioni e cationi. Tra i minerali a carica variabile particolare importanza rivestono gli ossidi del ferro, dell'alluminio e del manganese.

Gli ossidi del Fe ed Al sono ubiquitari nei suoli e sono di grande interesse in pedologia ed in chimica del suolo per la loro capacità di adsorbire in maniera specifica elementi pesanti ed anioni e per il loro impatto sull'ecosistema (Huang and Violante, 1996; Wefer and Misra, 1987; Hsu, 1989; Cornell and Schwertmann, 1996). Essi possono esistere come minerali cristallini, come precipitati a scarso ordine cristallino o non cristallini e sono spesso adsorbiti sulle superfici di minerali argillosi o legati intimamente a sostanze umiche.

Gli ossidi di ferro ed alluminio a scarso ordine cristallino sono senza dubbio i componenti inorganici più reattivi dei suoli a reazione

acida o neutra (Spark, 1995; Sumner, 2000). Il ferro, l'alluminio ed il manganese sono liberati nella soluzione attraverso reazioni di *weathering* chimico e possono precipitare in situ o dopo traslocazione nell'ambiente circostante.

Gli acidi fulvici ed umici così come le biomolecole prodotte da microrganismi e piante (essudati radicali) sono coinvolti nell'azione di *weathering* dei minerali primari. I composti organici giocano un ruolo importante nelle reazioni idrolitiche del ferro, alluminio e manganese, nonché sulla loro formazione, trasformazione e proprietà di superficie.

1.3.1. Ossidi di ferro

Gli ossidi di Fe sono minerali molto diffusi in natura. Il ferro è presente in quasi tutti gli ambienti terrestri - atmosfera, idrosfera, litosfera, pedosfera e biosfera – e partecipa alle differenti reazioni chimiche di questi ambienti. Esistono sedici ossidi di ferro, che in realtà comprendono ossidi, idrossidi e ossidrossidi (Fig 1.3).

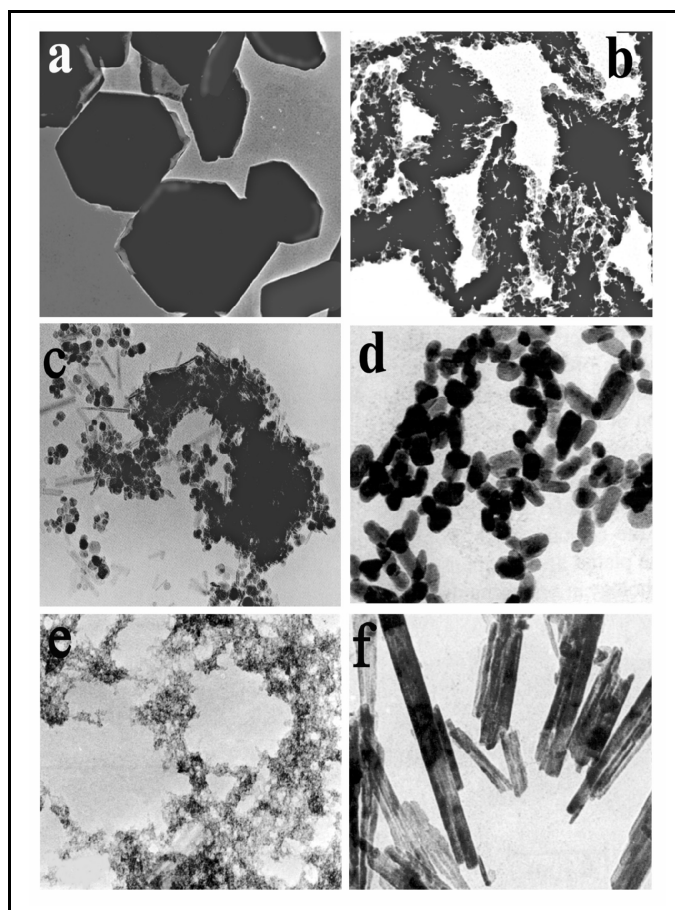


Figura 1.3: Micrografie al microscopio elettronico a trasmissione (TEM) di: a)ematite; b)ematite sintetizzata in presenza di ossalato; c)goethite e maghemite; d)goetite; e)ferridrite; f)lepidocrocite.

Tra questi sedici ossidi, cinque sono polimorfi di FeOOH (goethite $\alpha\text{-FeOOH}$, lepidocrocite $\gamma\text{-FeOOH}$, akaganite $\beta\text{-FeOOH}$, $\delta\text{-FeOOH}$, feroxite $\delta\text{-FeOOH}$) e quattro di Fe_2O_3 (ematite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, maghemite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

Le caratteristiche più significative di questi minerali sono: la bassa solubilità, il colore intenso, la parziale sostituzione isomorfa del Fe con altri cationi, in particolare Al(III) e la sua attività catalitica. Inoltre, sono caratterizzati da un' elevata superficie specifica, frequentemente superiore a $100 \text{ m}^2/\text{g}$, dove si posizionano i gruppi funzionali: questo fa sì che gli ossidi di ferro siano degli ottimi adsorbenti per un ampio numero di ioni, molecole e gas, quali l'arseniato, il fosfato, il solfato, l'alluminio ecc., ecc.

Gli ossidi di ferro influenzano marcatamente le proprietà del suolo, anche a concentrazioni molto basse (1%), concentrazioni

tipiche per questo elemento. Tra queste proprietà ricordiamo l'aggregazione, il colore e la ritenzione di ioni sulla superficie delle particelle. L'alta reattività si deve alla presenza di gruppi OH sulla superficie unita alle piccole dimensioni delle particelle e, pertanto, all'estesa area superficiale. È noto che gli ossidi e idrossidi di ferro sono tra i principali responsabili della variabilità di carica dei suoli tropicali e subtropicali. Alla presenza di ossidi di ferro sono collegati fenomeni di forte fissazione del fosfato (Schwertmann, 1985; Schwertmann and Taylor, 1989), ma anche di acidificazione e diminuzione della disponibilità dei nutritivi in suoli a carica variabile.

È stato ad esempio dimostrato che frazioni argillose di suoli a carica variabile della Cina Meridionale, caratterizzate da elevato contenuto in ossidi di ferro cristallini ed amorfi, possono adsorbire ioni fosfato in quantità tanto più elevata quanto maggiore il contenuto di goetite (Liu et al., 1994).

Quasi tutti gli ossidi di ferro esistono in forma cristallina. Il grado di cristallizzazione e la grandezza del cristallo dipendono dalle condizioni in cui si è formato il cristallo stesso.

La struttura degli ossidi di ferro è stata determinata principalmente mediante diffrazione ai raggi X (DRX) dei monocristalli o per diffrazione dei neutroni, con informazioni supplementari ottenute mediante altri metodi di caratterizzazione quali: spettroscopia all'infrarosso, diffrazione elettronica e microscopia elettronica ad alta risoluzione (Cornell and Schwertmann, 1996).

Esistono due modi fondamentali di rappresentare la struttura cristallina degli ossidi di ferro, o in termini di organizzazione anionica degli ossigeni o degli idrossili (impacchettamento), o come unione degli ottaedri e/o dei tetraedri, formati a partire da un atomo di ferro centrale e i suoi anioni più prossimi. Queste strutture si possono

unire mediante i vertici, gli spigoli o i lati e formare differenti ordini cristallini per le differenti combinazioni.

1.3.1.1. Formazione degli ossidi di ferro

1.3.1.1.1. Formazione degli ossidi di ferro nel suolo

La natura degli ossidi di ferro (con questo termine si indicano gli ossidi, gli idrossidi e gli ossidrossidi di ferro) che si formano nel suolo è funzione del materiale parentale, del grado di pedogenizzazione e delle condizioni ambientali del suolo (pH, temperatura, sostanza organica, umidità, etc.) le quali a sua volta variano nello spazio e nel tempo (Schwertmann and Taylor, 1989).

Il primo passo per la formazione degli ossidi di ferro è la degradazione del silicato primario o del solfuro di ferro, con la conseguente liberazione del Fe. In presenza di ossigeno ed acqua, e per valori di pH superiori a due (condizione superficiale comune), il Fe(II) si ossida a Fe(III), il quale si idrolizza immediatamente formando ossidi ed idrossidi. Per i silicati di Fe(II), questa reazione include la rottura del legame $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-O-Si}$ e la formazione dei gruppi $\text{Fe}^{\text{III}}\text{OH}$ e SiOH . Quanto maggiore è il pH tanto rapidamente si ossiderà il Fe(II) dissolto e prevalerà, probabilmente, l'ossidazione. (Schwertmann and Taylor, 1989).

Una volta formatosi, la sua alta stabilità termodinamica assicura la persistenza dell'ossido di ferro per un lungo periodo di tempo, lungo almeno quanto il permanere delle condizioni aerobiche.

L'ossido di ferro formatosi nel suolo si presenta, generalmente, sotto forma di piccoli cristalli (10-100nm) con scarso ordine cristallino. Questo, in combinazione con la bassa concentrazione (dal 1 al 10%) spiega la ragione per cui gli ossidi di ferro sono sfuggiti all'identificazione durante un lungo periodo di tempo anche

se era ovvia la loro presenza a causa del colore del suolo (Cornell and Schwertmann, 1996).

Negli ultimi due decenni, la tecnologia strumentale si è evoluta ed ha permesso l'effettuazione di un gran numero di studi nei quali gli ossidi di ferro sono stati non solo identificati, ma anche quantificati e caratterizzati nel dettaglio. Questi studi sono stati utili sia per chiarire il processo di formazione dei suoli (pedogenesi), nel quale gli ossidi di ferro giocano un ruolo essenziale, ma anche per capire il comportamento degli ossidi di ferro nel sistema acquatico (Cornell and Schwertmann, 1996).

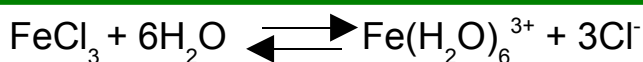
1.3.1.1.2. Formazione degli ossidi di ferro(III) in laboratorio

Anche se esistono molti metodi di sintesi degli ossidi di ferro, i meccanismi che governano detta sintesi sono due:

1. *precipitazione diretta* a partire da una dissoluzione di un sale di ferro che somministra ioni alla soluzione.
2. *un processo allo stato solido* che consiste in un riordinamento della struttura del precursore solido.

Analizzeremo più nello specifico il primo meccanismo poiché è quello che simula meglio ciò che accade nel suolo.

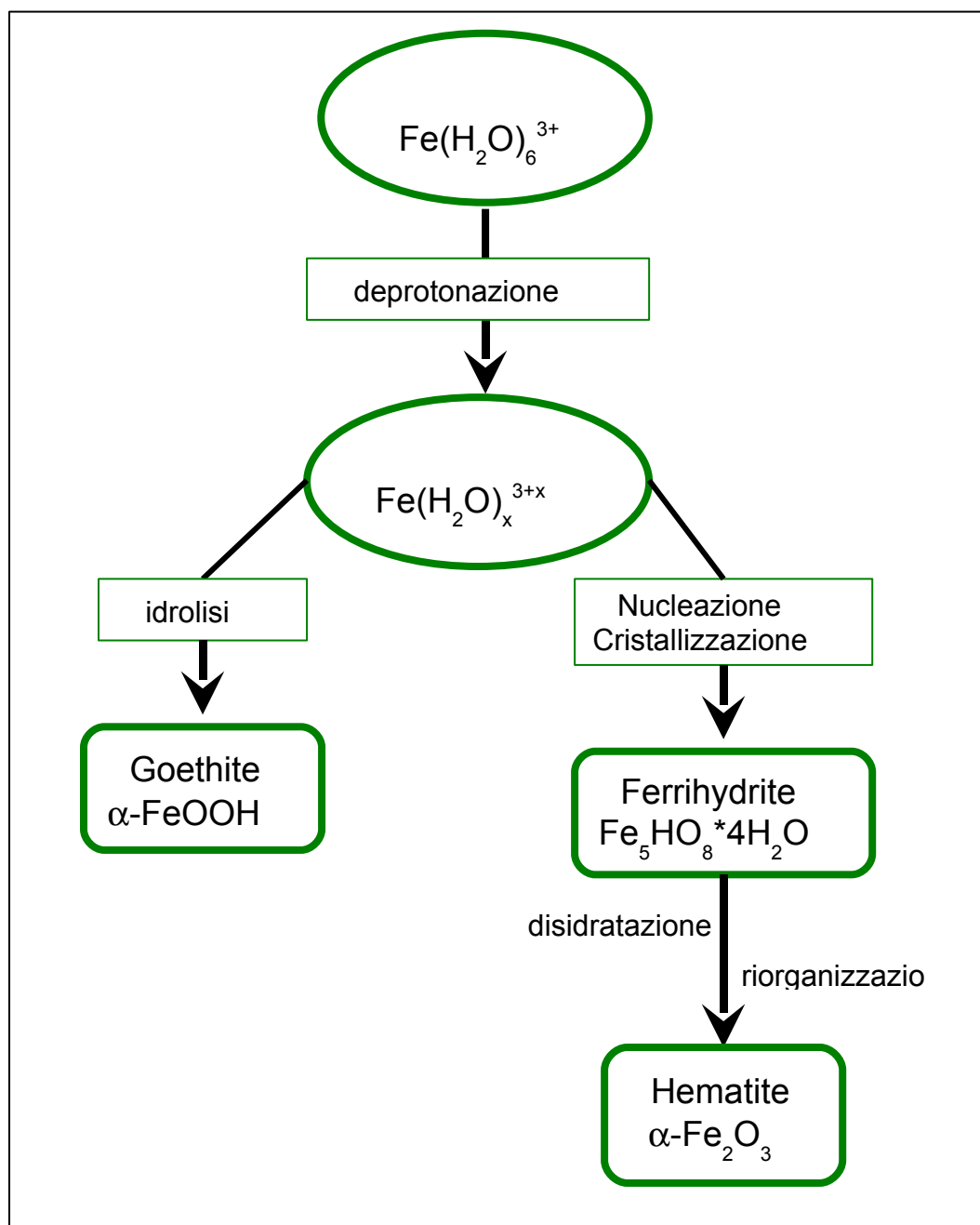
In presenza di acqua, un sale di Fe(III) si dissocia e forma uno ione esa-acquo secondo la seguente reazione:



Per esempio a pH molto bassi la deprotonazione degli ioni esa-acquo avviene sempre. Il processo va di pari passo, fino a che tre legami si deprotonano. L'idrolisi completa porta alla formazione di un ossido Fe(III) o di un idrossido, come per esempio:



Questo processo è stato studiato da Silva (1972), Flynn (1984) e Schneider e Schwyn (1987) (Citato da Cornell e Schwertmann, 1996). Secondo questi autori, si formano inizialmente specie a basso peso molecolare, come $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ o $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$. Queste molecole interagiscono tra di loro per produrre specie a peso molecolare maggiore. In questo modo si ottiene una sospensione marrone-rossa di composti polinucleari o polimerici, che generalmente hanno una grandezza tra i 3 e i 5nm e che normalmente si aggregano per formare masse maggiori. La polimerizzazione consiste fondamentalmente nella formazione del legame idrossido $-\text{Fe}-\text{OH}-\text{Fe}$ e anche del legame ossido $-\text{Fe}-\text{O}-\text{Fe}$.



Schema 1.1: Formazione degli ossidi di ferro(III) in laboratorio

1.3.1.2. Ferridrite

La *ferridrite* è un ossido del Fe^{3+} scarsamente cristallino. Le analisi al microscopio elettronico, all'IR ed ai raggi X, hanno dimostrato che essa non è un vero e proprio idrossido. Esistono due diversi tipi di ferridrite. La ferridrite “6 – lines” e “2 – lines”. La prima mostra ai raggi X picchi slargati a 0.221, 0.196, 0.172, 0.148 nm, mentre la seconda mostra solo due picchi a 0.26, 0.15 nm. La

ferridrite a “ 2 – lines” non si trasforma in quella a “6 – lines” (Schwertmann, 1985).

La ferridrite è stata riscontrata in molti suoli diversi ed è il costituente primario nelle prime fasi di alterazione di rocce ad opera dei licheni.

Il suo colore è più rosso della goetite, ma meno intenso di quello della ematite. Si forma in particelle sferiche molto piccole da 3 a 7 nm di diametro, che sono altamente aggregate tra di loro. L'area superficiale della ferridrite è molto elevata (200-350 m²/g) e può chimicamente adsorbire ioni silicato, fosfato, solfato e leganti organici. Al contrario della maggior parte degli altri ossidi di ferro, la ferridrite di solito è quasi completamente solubile in ammonio ossalato in una reazione al buio.

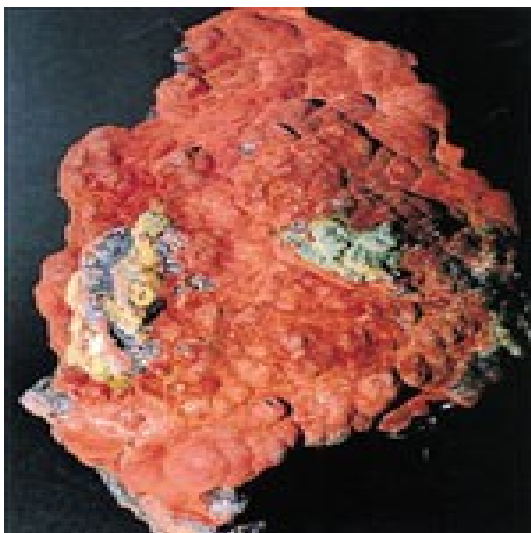
Ferridrite molto ricca in C organico può essere facilmente sintetizzata attraverso l'ossidazione microbica di soluzioni di citrato-Fe (III). Infatti negli ambienti naturali, è stata suggerita tale ipotesi per sostanze molto ricche in carbonio (Schwertmann et al., 1986). L'acqua di percolazione attraversa orizzonti superficiali trasportando composti organici che causano la dissoluzione del ferro nel suolo. In seguito a condizioni di ossidazione che si possono verificare in primavera o in suoli drenati, il Fe solubile è attaccato dai microrganismi e l'ossido di ferro precipita molto rapidamente. Ulteriore cristallizzazione è spesso inibita da un forte adsorbimento di impurità ambientali, particolarmente di origine organica.

Per lo scarso grado di cristallinità e per la composizione non ben definita, risulta difficilmente identificabile. Non particolarmente stabile, si trasforma in ematite e goetite, rispettivamente, nelle regioni più calde o in quelle temperate umide.

La ferridrite è costituita da particelle molto piccole (pochi nm di diametro) di forma più o meno sferica. Solo per la ferridrite “6 –

lines” si possono distinguere particelle individuali. Queste particelle presentano una dimensione variabile tra i 4-6nm e hanno una forma leggermente esagonale (Towe e Brandley, 1967), suggerendo una relazione con l’ematite. La ferridrite “ 2 – lines” formatasi per idrolisi rapida di un sale di Fe^{3+} in mezzo neutro, al contrario, è fortemente aggregata a tal punto che le particelle individuali sono difficili da identificare (He et al., 1996). Queste particelle presentano una dimensione variabile tra i 2-3nm (Schwertmann,1989).

1.3.1.3. *Ematite*

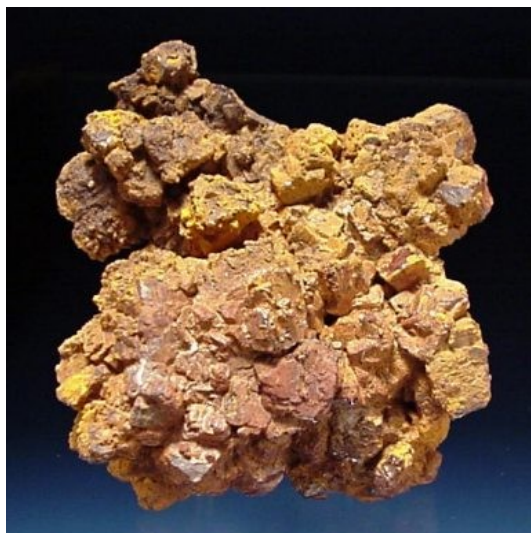


Anche se già presente in molte entità litologiche, si forma nel corso dei processi di pedogenesi nell’area del Mediterraneo, nelle regioni desertiche e tropicali. Caratterizzata da effetto di pigmentazione più elevato di quello della goetite, impartisce al suolo tipica colorazione rossa (Hsu and Wang, 1980). Le forme cristalline più comuni che presenta l’ematite sono la romboedrica e la piana. Però particelle a forma di bacchetta, fuso, stella e cubo possono

essere prodotte con facilità (Cornell and Schwertmann, 1996) Ciascuna morfologia si può ottenere in condizione di sintesi diverse. L'ematite che si forma a partire da una sospensione di ferridrite a temperature inferiori ai 100°C si presenta con particelle lenticolari, tondeggianti e esagonali.

L'ematite che si forma dall'idrolisi acida forzata (per riscaldamento) di un sale di Fe^{3+} presenta differenti morfologie. Il tipo di anione presente nella soluzione e il grado di acidità sembrano essere fattori per ottenere cristalli di diversa morfologia. (Matijevic and Scheiner, 1978; Bailer et al., 1993). A temperature di circa 100°C si formano cristalli romboedrici di 50-100nm se si utilizzano soluzioni di nitrato o perclorato (0.001-0.2M), mentre si hanno particelle lenticolari rotondeggianti a partire da una soluzione di FeCl_3 . In presenza di fosfato l'ematite acquisisce forma di fuso (Ozaki et al., 1984 Reeves and Mann, 1991).

1.3.1.4. Goethite



La *goethite*, termodinamicamente caratterizzata da elevata stabilità, è l'ossido di ferro più frequentemente accertato nei suoli delle regioni temperate sub-tropicali e tropicali ai quali conferisce colorazione giallo-bruna. Si rinviene in forma microcristallina, intimamente associata con altri minerali dai quali non può essere separata con metodologia chimica.

Benchè la *goethite* si presenta con cristalli di forma e grandezza differenti, essa mostra di solito morfologia aghiforme. I cristalli aghiformi di *goethite* variano in lunghezza da poche decine di nanometri a vari micron. I cristalli microscopici di *goethite* naturale possono essere di vari millimetri di lunghezza (Cornell and Schwertmann, 1996).

I cristalli di *goethite* che crescono in ambiente alcalino sono costituiti, generalmente, da subunità parallele chiamate domini o intercrescite. Per le differenti lunghezze dei domini, i cristalli multidomini presentano spesso terminazioni irregolari con differenti facce ben sviluppate (Cornell and Schwertmann, 1996). Studi al microscopio elettronico a trasmissione (TEM) hanno mostrato che il dominio sembra crescere al centro del cristallo durante la prima fase di formazione del medesimo (Cornell and Giovanoli, 1986). Le condizioni che promuovono la formazione di *goethite* multidominio sono l'alta forza ionica dell'ambiente e la bassa temperatura di sintesi ($<40^{\circ}\text{C}$) (Cornell and Schwertmann, 1996).

La *goethite* forma anche cristalli geminati. I cristalli geminati hanno diverse forme però generalmente sono composti e epitassiali.

I cristalli composti di *goethite* possono presentare una o due diramazioni o avere forma a stella. Quest'ultima ha forma pseudo-esagonale (Schwertmann and Murad, 1983).

I cristalli epitassiali si formano generalmente a partire da un centro di *ematite* con una prolungazione di *goethite* aghiforme.

La presenza di distinte morfologie della goethite da cristalli geminati in un campione può essere correlata alle condizioni di sintesi, pH, temperatura, forza ionica e presenza di specie ioniche che interferiscono (Cornell and Giovanoli, 1985).

1.3.1.5. *Lepidocrocite*



Lepidocrocite

La *lepidocrocite* è un costituente minore della frazione argillosa dei suoli delle regioni temperate umide. Si forma in suoli privi di calcare, sommersi in alcuni periodi dell'anno e nei quali si alternano condizioni di ossidazione e di riduzione. E' presente in screziature di colore arancione.

Le morfologie più comuni sono la tabulare e la fibrosa. Non si sono incontrate finora lepidocrociti a cristalli geminati. I cristalli sintetici di lepidocrocite sono piani o a forma allungata. Questo minerale si forma comunemente per ossidazione di Fe^{2+} . La forma di cristalli varia in base alle condizioni in cui avviene l'ossidazione (Schwertmann and Taylor, 1972).

1.3.1.6. *Maghemite*

La *maghemite* si forma durante i processi di evoluzione genetica dei suoli profondamente alterati delle regioni tropicali e sub-tropicali, derivati da rocce ignee basiche. Si presenta frequentemente in concrezioni, in genere associata con l'ematite.

1.3.2. Ossidi di alluminio

Gli idrossidi di alluminio cristallizzano in tre diversi polimorfi: gibbsite [$\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$], bayerite [$\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$] e nordstrandite [$\text{Al}(\text{OH})_3$] (Fig. 1.4.a-d).

La gibbsite è un minerale comune nei suoli tropicali e subtropicali, ed è presente soprattutto negli Oxisuoli ed in misura minore negli Ultisuoli (Hsu, 1989). La gibbsite è raramente ritrovata come componente pedogenetico dei suoli nelle zone a clima temperato e in questi, l'alluminio mobilizzato dall'attacco acido sui minerali, può ritrovarsi precipitato come allofane, imogolite o come precipitato in composti a scarso ordine cristallino o interstratificato come alluminio tra gli strati espandibili dei silicati. La gibbsite cristallizza usualmente in forma esagonale (Fig. 1.4.b) ed è presente in molti Oxisuoli (lateriti, suoli lateritici e latosuoli) che di solito si riscontrano in regioni umide tropicali e subtropicali. Il carattere diagnostico più importante degli Oxisuoli è l'esistenza di un orizzonte oxico, nel quale predominano ossidi di ferro ed alluminio. Generalmente gli orizzonti oxici contengono gibbsite quasi sempre associata a goetite ed ematite.

La nordstrandite e la bayerite si ritrovano raramente in natura; la loro apparente rarità nei suoli potrebbe essere dovuta alla difficoltà di identificarli per la loro bassa quantità e/o perché mascherati dalla presenza di gibbsite (Fig. 1.4.a, c-d). La bayerite è

facilmente sintetizzabile in laboratorio; essa cristallizza di solito in grossi cristalli triangolari (1-5 μm) (Fig. 1.4.a). La nordstrandite, sintetizzata per la prima volta da Van Nordstrand nel 1956, è stata poi riscontrata in suoli alcalini e in importanti depositi bauxitici. Essa cristallizza in assenza di minerali argillosi, in cristalli rettangolari, ma in presenza di leganti organici e di fillosilicati presenta morfologia ovoidale (Fig. 1.4.c) o mostra cristalli molto allungati (Fig. 1.4.d).

La boehmite si trova spesso associata con gibbsite e/o nordstrandite nelle bauxiti. In molti depositi dell'area del Mediterraneo essa è di solito il principale minerale dell'alluminio ed è costituita da particelle di dimensioni estremamente ridotte. In laboratorio ossidrossidi di alluminio, formati a temperatura e pressione ambiente, appaiono a scarso ordine cristallino e sono noti con il termine pseudoboehmiti (Fig. 1.4.e). Questi componenti presentano un aspetto gelatinoso e mostrano diffrattogrammi simili a quelli delle boehmiti, ma con picchi molto slargati. Oltre a materiali cristallizzati e a scarso ordine cristallino predominano nei suoli ossidi idrati amorfi, spesso associati a sostanze organiche, la cui natura non è ben definita, ma che esplicano un ruolo fondamentale sulle proprietà chimico-fisiche e sulla reattività dei suoli (Fig. 1.4.f).

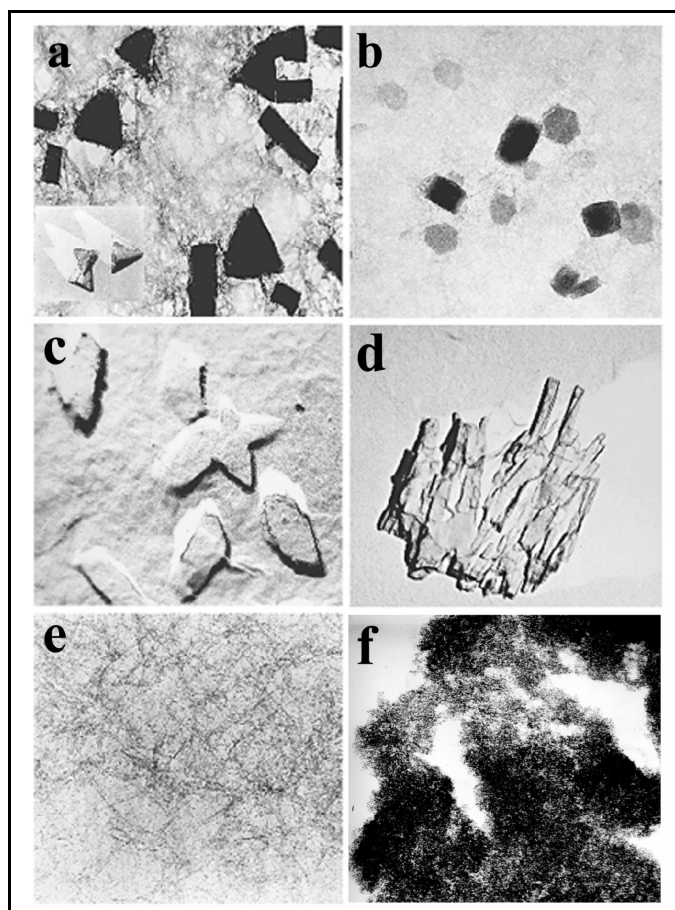


Figura 1.4: Micrografie al microscopio elettronico a trasmissione (TEM) di: a)bayerite; b)gibbsite; c)nordstrandite; d)nordstrandite sintetizzata in presenza di argilla; e)pseudoboehmiti; f)materiale non cristallino.

E' stato dimostrato che la cinetica di formazione della bayerite è estremamente veloce, e la sua cristallizzazione sarebbe quindi facilitata in ambienti fortemente alcalini ed in presenza di basse concentrazioni di leganti con scarsa affinità per l'alluminio. Viceversa la gibbsite si formerebbe molto lentamente, particolarmente a pH acidi, o anche a pH alcalini , ma in presenza di leganti e minerali argillosi capaci di rallentare notevolmente le reazioni idrolitiche dell'alluminio. La nordstrandite si formerebbe in condizioni intermedie, particolarmente a pH alcalini ed in presenza di leganti con forte affinità per l'alluminio.

1.4. CHIMICA DI SUPERFICIE E REATTIVITÀ DEI MINERALI A CARICA VARIABILE

Le specie idrolitiche del ferro, alluminio e manganese cristalline, criptocristalline o non cristalline presenti negli ambienti naturali come fasi separate o fissate sulle superfici di minerali, presentano

elevata capacità di adsorbire anioni inorganici ed organici, cationi, macromolecole, quali enzimi, polisaccaridi, nucleotidi e sostanze xenobiotiche. La loro capacità di adsorbire è tanto maggiore quanto minore il loro grado di cristallizzazione e quindi più elevata risulta la loro area superficiale o quando i loro gruppi reattivi sono maggiormente esposti.

La carica superficiale di tali minerali è dovuta alla presenza di acqua gruppi -OH_2^+ carichi positivamente e -OH^- negativi ed è, quindi pH dipendente. Essa diventa tanto più positiva quanto minore il pH della soluzione

Avendo gli ossidi punto di carica zero particolarmente elevati ($p_{cz} > 7.0$), negli ambienti naturali essi si comportano prevalentemente come colloidali positivi. Tuttavia anioni organici ed inorganici fissati sulle loro superfici possono abbassare il punto di carica zero verso valori più bassi.

Recenti studi hanno evidenziato, utilizzando metodologie EXAFS (X-ray adsorption fine structure), che ioni arseniato vengono adsorbiti sulle superfici dei minerali a carica variabile formando "inner-sphere complexes" ovvero legami covalenti molto forti (Sparks, 1999). Tali legami possono essere monodentati (Fig. 1.5.a), bidentati mononucleari (Fig. 1.5.b) e/o bidentati binucleari (Fig. 1.5.c) in proporzioni differenti a seconda delle caratteristiche delle superfici degli adsorbenti.

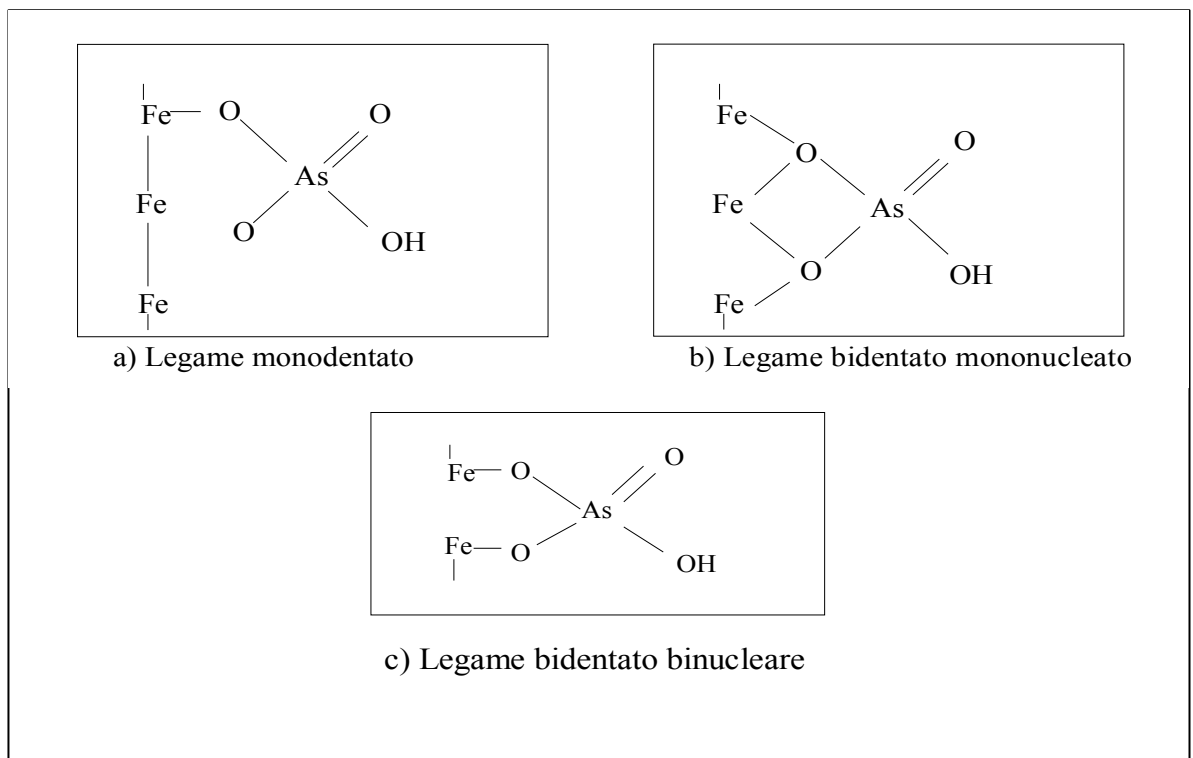


Figura 1.5: Possibili complessi di superficie (*"Inner-Sphere complexes"*) di ioni arseniato su di un minerale a carica variabile.

La formazione di legami monodentati sembra essere correlata ad un'elevata concentrazione di ioni, mentre i legami bidentati si formano soprattutto in condizioni di "surface coverage" (saturazione delle superfici) inferiore al 100%.

Esperimenti condotti sulla cinetica di adsorbimento di ioni arseniato su alcuni minerali a carica variabile (ferridrite, gibbsite) hanno evidenziato che con il passare del tempo di contatto tra gli ioni arseniato e le superfici degli adsorbenti, i legami monodentati possono trasformarsi in legami bidentati instabili in condizioni di saturazione inferiori al 100% (Sparks, 1999).

Anche la natura degli adsorbenti riveste un ruolo fondamentale per quanto concerne l'adsorbimento dell'arsenico. Recenti studi condotti su ossidi di ferro, alluminio e manganese hanno evidenziato che ioni arseniato sono adsorbiti con maggiore affinità sugli ossidi di manganese e ferro piuttosto che su quelli di alluminio (Violante e Pigna, 2002).

Il fenomeno dell'adsorbimento riveste un grande interesse teorico e applicativo in considerazione dell'importanza per la produzione agraria di alcuni macronutrienti, micronutrienti e fitofarmaci che, somministrati con le pratiche agronomiche si ritrovano nel suolo sotto forma ionica.

Tale fenomeno è anche importantissimo per comprendere i processi di immobilizzazione e mobilizzazione di xenobiotici.

1.4.1. Adsorbimento cationico

Molti cationi polivalenti sono specificamente adsorbiti su ossidi dei minerali a carica variabile. Ioni di metalli pesanti possono essere adsorbiti selettivamente in presenza di ioni di metalli alcali anche essendo questi ultimi presenti in quantità 10^6 volte maggiore. L'adsorbimento è pH dipendente.

Cationi diversi sono adsorbiti a intervalli di pH diversi, che risultano anche dipendere dalla concentrazione del catione (Harter, 1983).

I cationi dei metalli pesanti e dei metalli divalenti di transizione sono spesso adsorbiti come "inner-sphere complexes", e sono adsorbiti più fortemente rispetto ai cationi degli elementi alcalino-terrosi. Il meccanismo di adsorbimento di ioni metallici con le superfici degli ossidi coinvolge un processo di scambio ionico nel quale i cationi adsorbiti sostituiscono i protoni legati. Il meccanismo di adsorbimento di ioni con le superfici degli ossidi coinvolge un processo di scambio ionico nel quale i cationi adsorbiti sostituiscono i protoni legati. I cationi adsorbiti in maniera specifica, aumentano il valore del p_{cz} degli ossidi. Il pH influenza l'adsorbimento dei cationi, o scambiando il numero di siti disponibili per l'adsorbimento o cambiando la concentrazione delle specie dei cationi che sono adsorbiti in maniera preferenziale.

La sequenza di affinità dei composti è la seguente: Pb> Cu>Zn>Ni>Cd>Co>Sr>Mg per gli ossidi di ferro e Cu> Pb>Zn>Ni> Co> Mg>Sr per gli ossidi di alluminio (Kinniburgh e Jackson, 1976; Jackson, 1998).

Molti composti organici possono inibire o promuovere l'adsorbimento dei cationi dei metalli in funzione, rispettivamente, del fatto che i complessi dei metalli che essi formano rimane in soluzione o sono adsorbiti essi stessi da altri minerali, o i complessi adsorbiti sono più o meno fortemente legati rispetto ai cationi liberi (Kinniburgh and Jackson, 1976). Infine, l'adsorbimento degli anioni organici complessati può incrementare le cariche negative di superficie e quindi incrementare l'adsorbimento dei cationi.

Grazie alla loro elevata area superficiale ed alla loro affinità per molti ioni, gli ossidi di ferro a scarso ordine cristallino sono usati per adsorbire molti ioni di metalli pesanti e elementi.

1.4.2. Adsorbimento anionico

Nell'ambiente suolo, gli acidi organici, i tannini, gli acidi umici e fulvici hanno un doppio ruolo: possono ostacolare o promuovere la ritenzione degli anioni sui prodotti di precipitazione del Fe. Gli acidi organici come il malico, il citrico, l'aspartico, l'ossalico ed il tannico, promuovono la formazione di siti attivi per l'adsorbimento modificando la struttura dei prodotti di precipitazione ed aumentando la loro superficie specifica. La stabilità della struttura dei prodotti di precipitazione con una elevata area superficiale, formati in presenza di concentrazioni critiche di alcune biomolecole, contribuisce a sviluppare una elevata capacità di ritenzione degli anioni da parte dei complessi organo-minerali (Huang and Violante, 1986; De Cristofaro et al., 2000)

I leganti organici con una forte affinità per il Fe (ossalato, citrato, tartrato e malato) sono fortemente adsorbiti come "*inner-*

sphere complexes”, e l’adsorbimento si verifica attraverso un meccanismo di scambio di leganti. La funzionalità polidentata di molti composti organici è un importante fattore nel formare un forte legame di superficie. Gli acidi umici e fulvici sono adsorbiti esclusivamente mediante scambio di legante. I leganti monodentati (acetato, benzoato, e formato) sono adsorbiti debolmente sulla superficie degli ossidi. L’adsorbimento di composti organici di solito aumenta con il diminuire del pH.

Leganti inorganici con scarsa affinità per tali prodotti, come Cl^- , NO_3^- , ClO_4^- , sono adsorbiti molto debolmente per attrazione elettrostatica nello strato diffuso delle superfici adsorbenti (adsorbimento non specifico) e possono essere quindi molto facilmente rimossi.

Anioni inorganici con moderata affinità per il Fe, come solfato, seleniato, silicato, possono essere chimicamente adsorbiti grazie alla rimozione di acqua gruppi dalle superfici. Difficilmente o solo in parte questi anioni rimuovono gruppi OH^- . Questi anioni non sono adsorbiti a valori di $\text{pH} > 6.0 - 7.0$, e spesso sono facilmente rimossi dalle superfici da leganti inorganici ed organici a più elevata affinità. Anioni inorganici con forte affinità per il ferro, quali fosfato, molibdato, arseniato possono anche rimuovere ioni OH^- dalle superfici o liberare ioni H^+ da specie ioniche quali, ad esempio H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} (Bowell, 1994). Le specie adsorbite, quindi, non sono necessariamente le stesse inizialmente presenti in soluzione. Gli ioni fosfato sono adsorbiti anche a pH maggiori del punto di carica zero del minerale adsorbente. Infine anioni con fortissima affinità, quali gli ioni fluoruro, possono non solo rimuovere ioni OH^- non di legame, ma possono rompere anche i legami interni creando nuovi siti di adsorbimento e distruggendo la struttura dell’ossido.

In molti complessi organo-minerali, anioni organici occupano molti siti di adsorbimento sfavorendo l'adsorbimento di nutrienti. Sembrerebbe quindi che nella rizosfera il continuo rilascio di anioni organici da parte dell'apparato radicale delle piante e da microrganismi che vivono a stretto contatto con le radici, faciliti la rimozione di nutrienti dai colloidali del suolo o ne impedisca l'adsorbimento rendendoli in entrambi i casi più facilmente disponibili per la pianta. Tuttavia, è bene ricordare che leganti organici possono facilitare la formazione di prodotti di precipitazione a scarso ordine cristallino, che mostrando area superficiale particolarmente elevata, adsorbono elevate quantità di anioni diversi.

1.4.3. Influenza di leganti organici ed inorganici sull'adsorbimento anionico

Nell'ambiente suolo, gli acidi inorganici ed organici, hanno un doppio ruolo: possono ostacolare o promuovere la ritenzione degli anioni sui prodotti di precipitazione dell'Al e del Fe. Leganti diversi promuovono la formazione di siti attivi per l'adsorbimento di nutrienti (fosfato) ed inquinanti (arseniato) modificando la struttura dei prodotti di precipitazione dell'Al ed aumentando la loro superficie specifica. La stabilità della struttura dei prodotti di precipitazione con una elevata area superficiale, formati in presenza di concentrazioni critiche di alcune biomolecole, contribuisce a sviluppare una elevata capacità di ritenzione degli anioni da parte dei complessi organo-minerali (Huang and Violante, 1986; Violante and Huang, 1989; De Cristofaro et al., 2000).

Inoltre, la competizione tra anioni diversi per una superficie adsorbente è ben documentata. I composti organici competono per i siti comuni sugli ossidi di Al e Fe ed inibiscono l'adsorbimento di altri leganti organici ed inorganici. Nagarajah et al. (1970) hanno trovato

che la capacità competitiva degli acidi carbossilici nell'inibire l'adsorbimento del fosfato sulla gibbsite e sulla goethite è nel seguente ordine citrato > ossalato > malonato > tartrato > acetato. Violante et al. (1991), Violante e Gianfreda (2000) hanno dimostrato che acidi organici con una forte azione legante, riducono fortemente l'adsorbimento di fosfato su minerali a carica variabile dei suoli. Il citrato ed il tartrato inibiscono l'adsorbimento del fosfato sulla feridrite, che si pensa essere uno dei meccanismi con il quale le radici delle piante, che rilasciano acidi mono- e di-carbossilici, mobilizzano il fosfato adsorbito e migliorano il proprio approvvigionamento di fosfato.

Inskeep (1989) e Liu et al. (1999) hanno dimostrato che alcuni acidi carbossilici così come gli acidi umici e fulvici, acido tannico e gallico prevengono l'adsorbimento del solfato sugli ossidi di ferro. Ossalato, tartrato, gluconato, malato e tiocianato causano una maggiore riduzione rispetto agli altri nell'adsorbimento del solfato. Una massima riduzione nell'adsorbimento del fosfato e del solfato si verifica quando i composti organici reagiscono con gli ossidi prima dell'addizione del fosfato e del solfato.

1.5. INFLUENZA DEL FOSFATO SULLA MOBILITÀ DELL'ARSENIATO

Il comportamento chimico dell'arseniato è molto simile a quello del fosfato. Entrambi gli anioni sono adsorbiti in maniera specifica dai costituenti del suolo; i legami che questi ioni possono formare con le superfici dei minerali a carica variabile sono: legami monodentati, legami bidentati mononucleari e legami bidentati binucleari in proporzioni differenti a seconda delle caratteristiche delle superfici degli adsorbenti (Lumsdon et al., 1984; Hsia et al., 1994; Sun e Doner, 1996; Fendorf et al., 1997; Smith et al., 1988; O'Reilly et al., 2001; Liu et al., 2001).

L'applicazione di ingenti quantità di fertilizzanti fosfatici (pratica oggi estremamente diffusa in tutte le agricolture intensive) può avere un ruolo importante nella liberazione di ioni arseniato e arsenito all'interno della soluzione circolante influenzando, quindi, anche sulla biodisponibilità di questo elemento per le piante (Peryea, 1991; Melamed et al., 1995).

Fordham e Norrish (1979) hanno scoperto che somministrando ioni arseniato radioattivi a suoli acidi essi venivano adsorbiti in maniera rilevante dagli ossidi di ferro e in maniera minore dagli ossidi di titanio. La gibbsite invece ha adsorbito ioni arseniato in maniera minore rispetto agli ossidi di ferro e di titanio. In accordo con questi autori è stato osservato che altre componenti del suolo quali i minerali argillosi (caolinite, illite, vermiculite e feldspati) contribuiscono all'adsorbimento dell'arseniato in misura inferiore rispetto agli ossidi di ferro. Molti studi (Livesey e Huang, 1981; Goldberg, 1986; Smith et al., 1988) hanno messo in evidenza che la quantità di arseniato adsorbita nel suolo è correlata significativamente con l'alluminio e con il ferro estratti in ossalato e con il contenuto in argilla.

L'adsorbimento competitivo di ioni fosfato e arseniato varia notevolmente in funzione delle caratteristiche chimiche e mineralogiche dei colloidali inorganici del suolo (Woolson et al., 1973; Roy et al., 1986; Peryea, 1991; Melamed et al., 1995). Roy et al., (1986) hanno scoperto che gli effetti del fosfato nell'adsorbimento competitivo dell'arseniato su tre suoli era molto elevato. Dati contrastanti sono stati rilevati da Liu et al., (2001) utilizzando la goetite come substrato adsorbente. Woolson et al., (1973) hanno scoperto che aggiunte massicce di ioni fosfato su suoli ricchi di arsenico provocano un desorbimento massivo di quest'ultimo (circa l'80% dell'arsenico presente nel suolo). Peryea (1991) ha invece

osservato che aggiungendo elevate quantità di ioni fosfato su suoli vulcanici ricchi di materiali allofanici, il desorbimento dell'arsenico risultava modesto.

Finora sono stati condotti pochi studi sulla competizione di ioni fosfato e arseniato sui componenti inorganici del suolo (Violante e Pigna, 2002).

Certamente l'adsorbimento ed il desorbimento di arseniato su e da diversi componenti del suolo possono avere un ruolo molto significativo nel regolare la mobilità dell'arsenico negli ambienti naturali (suoli, sedimenti, acque).

In particolare il possibile desorbimento di arseniato coprecipitato in ossidi di Fe, Al, Mn da parte di fosfato o altri leganti non ha ricevuto particolare attenzione.

2.SCOPO

Il continuo e crescente sviluppo tecnologico e produttivo delle società postindustriali sta generando, ai giorni nostri, un sempre maggiore interesse ed attenzione verso problematiche ambientali quali quelle connesse con l'immissione e diffusione di elementi e composti pericolosi per gli ecosistemi naturali e per la salute dell'uomo.

A questo proposito é da notare che l'arsenico, recentemente è salito al primo posto nella National Priorities List (NPL) degli USA, dopo diversi anni in cui il triste primato era riservato al piombo. In tale lista, stilata dall'agenzia ATSDR (Agency for Toxic Substance and Disease Registry) e l'EPA (Environmental Protection Agency) per il CERCLA (Comprehensive Environmental Response, Compensation, and Liability Act), sono classificate tutte le sostanze

nocive, non tanto in ordine della loro tossicità intrinseca, ma piuttosto secondo il pericolo potenziale che esse svolgono verso la popolazione, includendo in tale indice, anche la frequenza con cui si verificano situazioni di inquinamento e la potenziale esposizione di individui.

Essendo l'arsenico un elemento tossico presente in tutti gli ambienti naturali, essendo gli ossidi di ferro molto diffusi nei medesimi e facilmente reperibili e sussistendo un'alta affinità degli anioni arseniato per la superficie di questi importanti minerali a carica variabile, ci siamo proposti di studiare la loro interazione. A tal fine abbiamo preso in considerazione due aspetti complementari: i fattori che influenzano i processi di adsorbimento di arsenico da/su ossidi di ferro e la natura-reattività degli ossidi di ferro formati in presenza di arsenico.

L'adsorbimento ed il desorbimento di arsenico su e da diversi componenti del suolo possono avere un ruolo molto significativo nel regolare la sua mobilità negli ambienti naturali (suoli, sedimenti, acque).

Considerando che il comportamento chimico dell'arseniato e del fosfato è molto simile, che l'immissione di fosforo nell'ambiente è in aumento in seguito all'applicazione di ingenti quantità di fertilizzanti fosfatici (pratica oggi estremamente diffusa in tutte le agricolture intensive) e che quindi il fosforo può avere un ruolo importante nel desorbimento di ioni arseniato e arsenito rendendoli, quindi, più disponibili per le piante (Peryea, 1991; Melamed et al., 1995), si è ritenuto opportuno studiare l'adsorbimento competitivo di ioni fosfato e arseniato.

Inoltre, considerando che gli essudati radicali a basso peso molecolare, in particolare gli acidi organici, possono influenzare la mobilità di ioni arseniato nel suolo e la loro biodisponibilità per le

piante, in quanto competono con gli ioni arseniato per i siti di adsorbimento comuni delle superfici minerali del suolo e modificano le caratteristiche delle superfici dei suoli, si è ritenuto opportuno studiare l'influenza che questi hanno sull'adsorbimento dell'arsenato su alcuni importanti componenti inorganici del suolo.

Infine, non essendo stati condotti finora studi molto approfonditi su tali argomenti, ed in particolare essendo stati trascurati gli aspetti inerenti all'influenza della concentrazione dei leganti, dell'ordine di aggiunta degli anioni, del "surface coverage" (effetto caricamento), nonché del tempo di contatto fra anioni e substrati adsorbenti (cinetica di adsorbimento), si è ritenuto opportuno studiare i fattori che possono regolare l'adsorbimento dell'arsenato in assenza e presenza del fosfato e dell'acido malico su ferridrite e $\text{Al}(\text{OH})_3$, minerali facilmente riscontrabili in suoli a carica variabile. E' stata in particolare studiata l'influenza dei diversi materiali utilizzati come adsorbenti al fine di comprendere eventuali affinità dei vari anioni nei confronti di adsorbenti diversi; della concentrazione degli anioni stessi, dell'ordine di aggiunta degli anioni e del tempo di contatto tra arseniato, fosfato, malato e i campioni utilizzati. (I parte della tesi: Interazione tra arseniato, fosfato e/o biomolecole con minerali a carica variabile)

L'adsorbimento di arsenico su ossidi di Fe, Al, e/o Mn è una tecnica molto usata per il disinquinamento di acque inquinate da tale elemento. La coprecipitazione di As con Fe, Al, e/o Mn potrebbe essere utilizzata per rimuovere metalli pesanti in maniera ancor più selettiva e renderli meno mobili e biodisponibili.

Per tanto, ci siamo proposti di studiare la natura, le proprietà chimico-fisiche e la reattività nei confronti del fosfato di precipitati di ferro ottenuti in seguito a coprecipitazione di soluzioni di Fe e di As (II parte della tesi: Natura e reattività di ossidi di ferro ottenuti

coprecipitando Fe e As). Abbiamo, altresì, voluto porre l'attenzione sulle proprietà di ematiti sintetizzate in presenza di arseniato a pH 4.0, a diversi rapporti molari iniziali As/Fe (0-0.1) e tenuti 10 giorni a 100°C e sulla natura e reattività degli ossidi di ferro ottenuti a pH 4.0, 7.0 e 10.0, a R pari a 0, 0.01, 0.10 e invecchiati 1e 7 mesi a 50°C.

L'arsenico incluso negli ossidi di ferro potrebbe ridurre la concentrazione di tale inquinante nell'ambiente durante la formazione dei minerali stessi.

3. Interazione tra arsenico fosfato e/o biomolecole con minerali a carica variabile

3.1. SCOPO

Finora non sono stati condotti studi molto approfonditi sulla competizione di ioni arseniato con altri anioni inorganici ed organici, quali il fosfato ed il malato, sui componenti inorganici del suolo (fillosilicati, ossidi di alluminio, ferro, manganese, titanio, gels misti di ferro e alluminio, materiali allofanici, complessi organo-minerali di sintesi, e suoli ricchi di minerali a carica variabile). In particolare sono stati trascurati gli aspetti inerenti l'influenza della concentrazione dei leganti, dell'ordine di aggiunta degli anioni, del "surface coverage" (effetto caricamento), nonché del tempo di contatto fra anioni e substrati adsorbenti (cinetica di adsorbimento).

Certamente l'adsorbimento ed il desorbimento di arseniato su e da diversi componenti del suolo possono avere un ruolo molto

significativo nel regolare la mobilità dell'arsenico negli ambienti naturali (suoli, sedimenti, acque).

Per poter avere utili informazioni sui fattori che possono influenzare la mobilità e la potenziale tossicità dell'arsenico negli ambienti naturali sono stati condotti studi sui fattori che possono regolare l'adsorbimento dell'arseniato in assenza e presenza del fosfato e dell'acido malico su ferridrite e $\text{Al}(\text{OH})_3$, minerali facilmente riscontrabili in suoli a carica variabile. E' stata in particolare studiata l'influenza dei diversi materiali utilizzati come adsorbenti al fine di comprendere eventuali affinità dei vari anioni nei confronti di adsorbenti diversi; della concentrazione e dell'ordine di aggiunta degli anioni ed infine del tempo di contatto tra arseniato, fosfato, malato e i campioni utilizzati.

3.2. MATERIALI E METODI

3.2.1. Ferridrite

La ferridrite è stata preparata titolando una soluzione 0,1 M di $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ con NaOH 0,5 M ad una velocità di $0,5 \text{ ml min}^{-1}$ fino a pH 5,5. Dopo 24h di agitazione a temperatura ambiente, la sospensione è stata dializzata in tubi da dialisi con cut-off pari a 15.000 Dalton in acqua deionizzata e poi liofilizzata. L'area superficiale è risultata pari a $230 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

3.2.2 $\text{Al}(\text{OH})_3$

L'idrossido di alluminio amorfo $\text{Al}(\text{OH})_x$ è stato acquistato dalla Aldrich Chemical Company (Milwaukee, WI, USA). L'area superficiale è risultata pari a $135 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

3.2.3. Isotherme di adsorbimento di arseniato e fosfato

Su entrambi i materiali adsorbenti, ferridrite e $\text{Al}(\text{OH})_3$, sono state preliminarmente determinate le isoterme di adsorbimento di ioni arseniato e fosfato a pH 5.0 al fine di conoscere le quantità massime adsorbibili di ciascun anione.

Le isoterme di adsorbimento sono state realizzate somministrando a 50 mg di ferridrite e a 100 mg di $\text{Al}(\text{OH})_3$, setacciati a 0.315 mm e tenuti in stufa a 100°C per 1h, quantità crescenti di ioni arseniato o fosfato.

Gli esperimenti sono stati condotti in KCl 0.02 M (per un volume finale di 20mL) al fine di mantenere costante la forza ionica. Il pH delle sospensioni è stato portato ad un valore prefissato di 5.0 aggiungendo HCl o NaOH 0.01 M. Dopo 24 ore di agitazione su piastra magnetica le sospensioni sono state centrifugate a 10.000 giri per 20 minuti e filtrate con filtri Millex GS, Millipore (Bedford, U.S.A.) con diametro dei pori inferiore a 0.2 μm .

Le quantità di arseniato e fosfato adsorbite sono state calcolate per differenza tra le concentrazioni inizialmente aggiunte ai materiali adsorbenti e le concentrazioni rilevate nei surnatanti, determinate per cromatografia ionica (cromatografo Dionex DX-120).

3.2.4. Adsorbimento competitivo di arseniato e fosfato in assenza o presenza di acido malico.

Sono state condotte prove d'adsorbimento di arseniato (As) e fosfato (P) aggiunti singolarmente e di adsorbimento competitivo di arseniato e fosfato in assenza o presenza di acido malico (Mal) su ferridrite (50 mg) e su $\text{Al}(\text{OH})_3$ (100 mg), setacciati a 0.315mm e tenuti in stufa a 100°C per 1h, miscelando, soluzioni di Na_2HAsO_4 e/o KH_2PO_4 0.1M e/o acido malico 0.1M con rapporto molare iniziale

diversi e secondo un ordine di aggiunta diverso in modo da ottenere i seguenti sistemi:

- ✓ Sistema As+P: l'arseniato ed il fosfato sono stati aggiunti contemporaneamente ed a rapporti molari iniziali (As/P) pari a 0.5; 1; 2.
- ✓ Sistema P before As: il fosfato è stato aggiunto 24h prima dell'arseniato ed a rapporti molari iniziali (As/P) pari a 1.
- ✓ Sistema As before P: l'arseniato è stato aggiunto 24h prima del fosfato ed a rapporti molari iniziali (As/P) pari a 1.
- ✓ Sistema Mal+As: l'acido malico e l'arseniato sono stati aggiunti contemporaneamente con rapporti molari iniziali (Mal/As) variabili da 0 a 1.
- ✓ Sistema Mal+P: l'acido malico ed il fosfato sono stati aggiunti contemporaneamente con rapporti molari iniziali (Mal/P) variabili da 0 a 1.
- ✓ Sistema Mal+As+P: l'acido malico, l'arseniato ed il fosfato (As/P=1) sono stati aggiunti contemporaneamente a rapporto molare iniziale (Mal/(As+P)) pari a 1.

Gli esperimenti sono stati condotti in KCl 0.02 M (fino ad un volume finale di 20 ml) al fine di mantenere costante la forza ionica. Il pH delle sospensioni è stato mantenuto costantemente a un valore pari a 5.0 aggiungendo HCl o NaOH 0.01 M. Le prove sono state condotte tenendo le sospensioni in agitazione per 24 ore. Al termine della prova le sospensioni sono state centrifugate a 10.000 giri per 20 minuti e filtrate con filtri Millex GS, Millipore (Bedford, U.S.A.) con diametro dei pori inferiore a 0.2 μm .

Le quantità di arseniato e fosfato adsorbite sono state calcolate per differenza tra le concentrazioni inizialmente aggiunte ai materiali

adsorbenti e le concentrazioni rilevate nei surnatanti, determinate per cromatografia ionica (cromatografo Dionex DX-120).

3.2.5. Cinetiche di adsorbimento di arseniato e fosfato

Sono state effettuate cinetiche di adsorbimento di ioni arseniato e fosfato a pH 5.0 somministrando a 50mg di ferridrite e a 100mg di $\text{Al}(\text{OH})_3$, setacciati a 0.315mm e tenuti in stufa a 100°C per 1h, 500 μ L di una soluzione 0.1M di Na_2HAsO_4 o KH_2PO_4 .

Gli esperimenti sono stati condotti in KCl 0.02 M (per un volume finale di 20mL) al fine di mantenere costante la forza ionica. Il pH delle sospensioni è stato portato ad un valore prefissato di 5.0 aggiungendo HCl o NaOH 0.01 M. Dopo tempi di contatto variabili da 0.03 a 720min, durante i quali i campioni sono stati tenuti sotto agitazione su piastra magnetica, le sospensioni sono state centrifugate a 10.000 giri per 20 minuti e filtrate con filtri Millex GS, Millipore (Bedford, U.S.A.) con diametro dei pori inferiore a 0.2 μm .

Le quantità di arseniato e fosfato adsorbite sono state calcolate per differenza tra le concentrazioni inizialmente aggiunte ai materiali adsorbenti e le concentrazioni rilevate nei surnatanti, determinate per cromatografia ionica (cromatografo Dionex DX-120).

3.2.6. Cinetiche dell'adsorbimento di arseniato in presenza di fosfato o/e acido malico.

Le cinetiche di adsorbimento di ioni arseniato in presenza di fosfato o/e acido malico (Mal) sono state effettuate su ferridrite (50mg) e su $\text{Al}(\text{OH})_3$ (100mg), setacciati a 0.315mm e tenuti in stufa a 100°C per 1h. I seguenti sistemi sono stati ottenuti aggiungendo, a rapporti molari iniziali diversi e secondo un differente ordine di aggiunta, soluzioni di Na_2HAsO_4 0.1M, di KH_2PO_4 0.1M e di acido malico 0.1M:

- ✓ Sistema As+P: l'arseniato ed il fosfato sono stati aggiunti contemporaneamente a rapporto molare iniziale (As/P) pari a 1.
- ✓ Sistema Mal+As: l'acido malico e l'arseniato sono stati aggiunti contemporaneamente a rapporto molare iniziale (Mal/As) pari a 1.
- ✓ Sistema P before As: il fosfato è stato aggiunto 24h prima dell'arseniato ed a rapporti molari iniziali (As/P) pari a 0.5 e 1.
- ✓ Sistema Mal before As: l'acido malico è stato aggiunto 24h prima dell'arseniato a rapporto molare iniziale (Mal/As) pari a 1.
- ✓ Sistema Mal+(As+P): l'acido malico, l'arseniato ed il fosfato (As/P=1) sono stati aggiunti contemporaneamente a rapporto molare iniziale (Mal/(As+P)) pari a 1.
- ✓ Sistema Mal before (As+P): l'acido malico è stato aggiunto 24h prima dell'arseniato e del fosfato (As/P=1) a rapporto molare iniziale (Mal/(As+P)) pari a 1.

Gli esperimenti sono stati condotti in KCl 0.02 M (volume finale di 20 ml) al fine di mantenere costante la forza ionica. Il pH delle sospensioni è stato mantenuto costantemente a un valore pari a 5.0 aggiungendo HCl o NaOH 0.01 M. Le prove sono state condotte tenendo le sospensioni in agitazione per 24 ore. Al termine della prova le sospensioni sono state centrifugate a 10.000 giri per 20 minuti e filtrate con filtri Millex GS, Millipore (Bedford, U.S.A.) con diametro dei pori inferiore a 0.2 μm .

Le quantità di arseniato e fosfato adsorbite sono state calcolate per differenza tra le concentrazioni inizialmente aggiunte ai materiali adsorbenti e le concentrazioni rilevate nei surnatanti, determinate per cromatografia ionica (cromatografo Dionex DX-120).

3.3. Risultati e discussione

3.3.1. Proprietà chimiche, chimico-fisiche e mineralogiche degli ossidi.

Nelle Figure 3.1 3.2 e 3.3 sono riportati i diffrattogrammi e gli spettri IR degli ossidi di ferro ed alluminio di sintesi. Il precipitato di ferro, ottenuto a pH 5.5 e non invecchiato a temperatura elevata ha mostrato ai raggi X e all'IR rispettivamente picchi a 0.254, 0.225, 0.198, 0.172, 0.148 nm (Fig. 3.1) e bande slargate a circa 3430, 680, 490 cm^{-1} (Fig. 3.2) caratteristici di ferridrite a scarsissimo ordine cristallino. Il grado di ordine cristallino della ferridrite naturale o di sintesi può essere molto variabile. I due estremi sono la "2-line ferridrite" che mostra ai raggi X solo due picchi molto slargati a circa 0.260 e 0.150 nm e la "6-line ferridrite" che presenta ulteriori picchi a circa 0.221, 0.196, 0.172 e 0.148 nm. La ferridrite da noi sintetizzata, pur non presentando un grado di cristallinità

estremamente basso, come appare evidente dal suo diffrattogramma (4-5 picchi chiaramente visibili; Fig. 3.1), è tuttavia da caratterizzare come precipitato a scarsissimo ordine cristallino poiché la banda IR centrata a circa 3300 cm^{-1} appare particolarmente ampia. Al microscopio elettronico questo materiale è apparso costituito da particelle sferiche di dimensioni inferiori a circa 10 nm fortemente aggregate le une alle altre. Nello spettro IR di questo ossido appare evidente un'intensa banda a 1625 cm^{-1} dovuta alla elevata capacità di questo materiale di trattenere molecole di acqua adsorbite sulle superfici esterne. Inoltre nello spettro IR è risultata presente un'intensa banda a 1384 cm^{-1} dovuta a presenza di nitrati adsorbiti sulle superfici di questo materiale scarsamente cristallizzato. È noto che anioni inorganici, quali nitrato, nitrito, cloruro, perclorato etc, possono essere debolmente adsorbiti soltanto su minerali a carica variabile caratterizzati da elevato disordine strutturale.

L'ossido di alluminio non invecchiato è risultato costituito da materiale non cristallino come appare evidente dal diffrattogramma

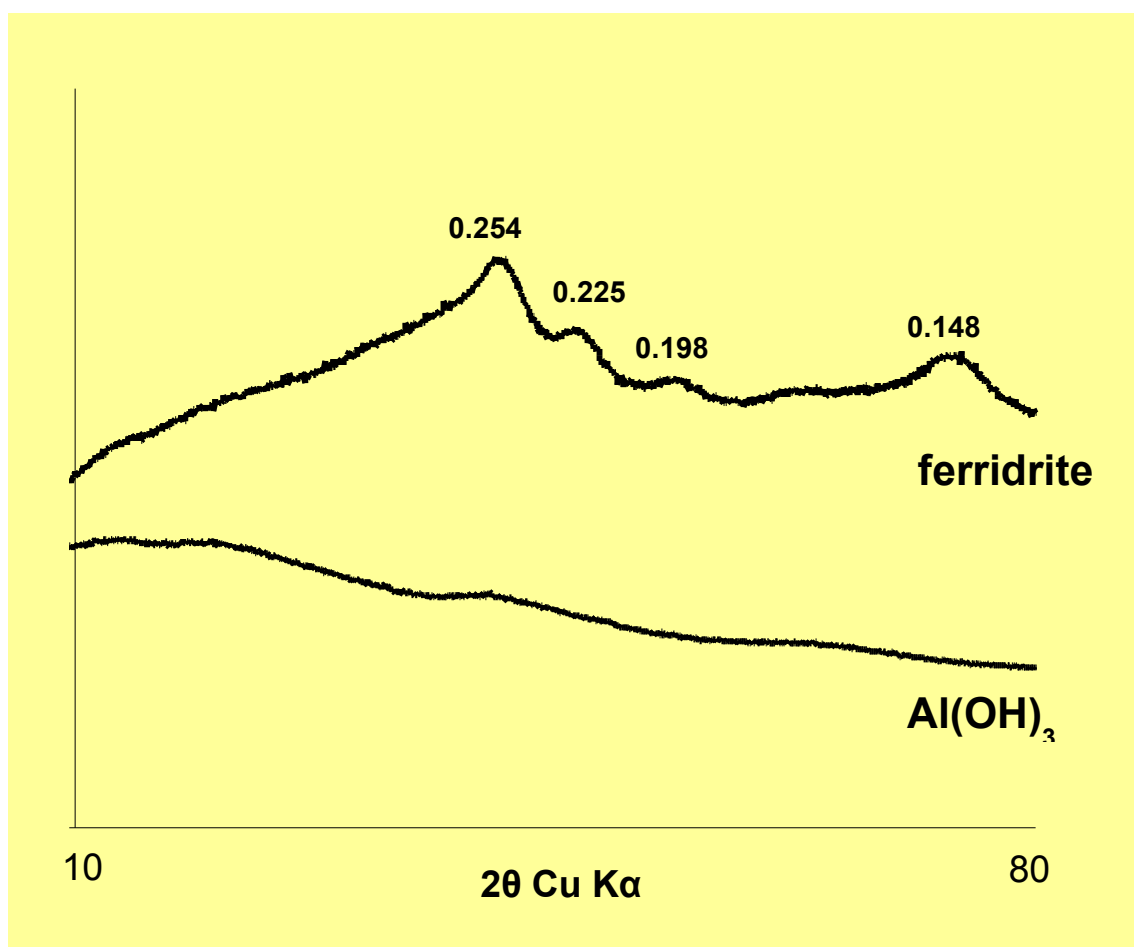


Figura 3.1: Diffrattogrammi degli ossidi di ferro e alluminio di sintesi.

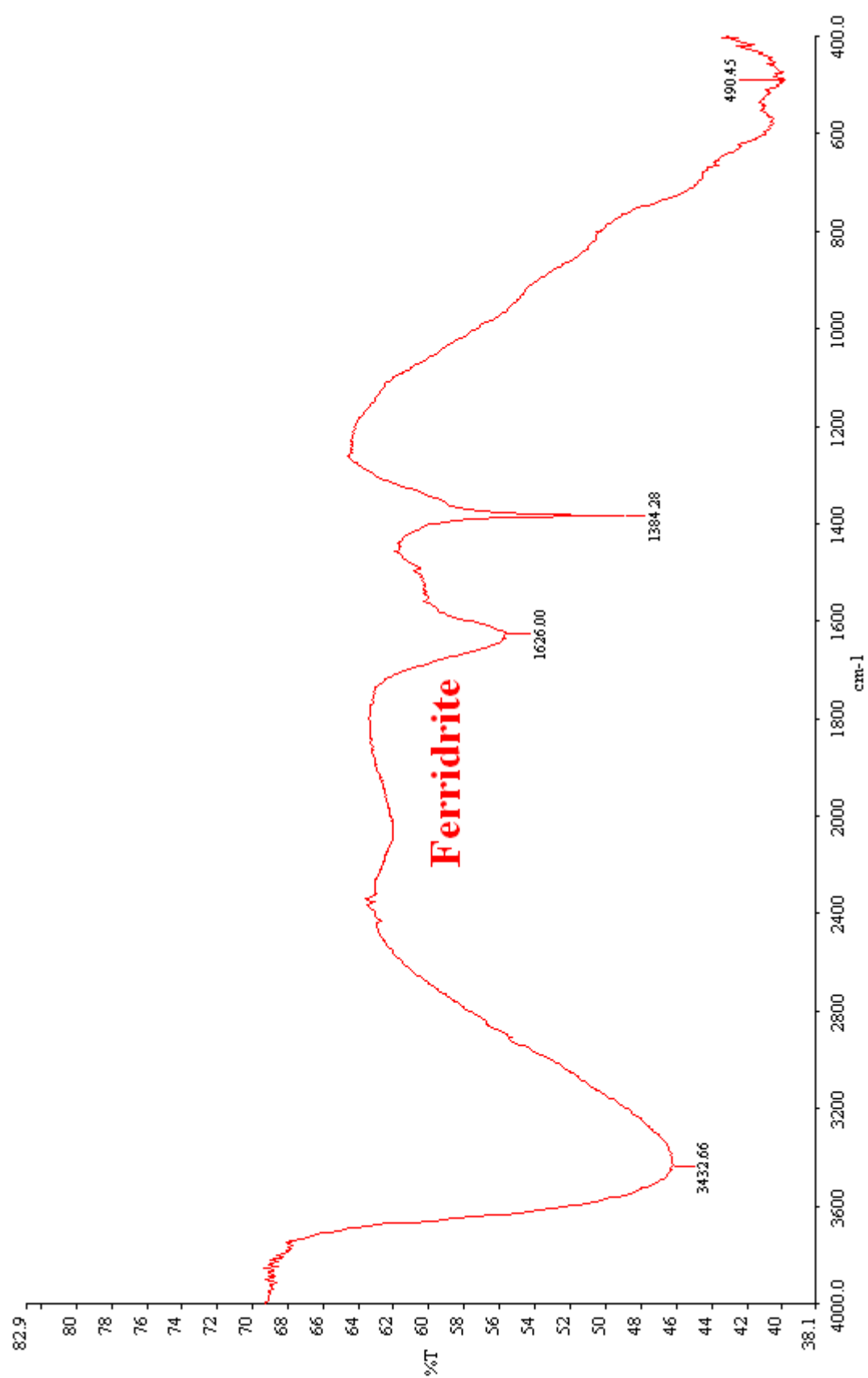


Figura 3.2: Spettro IR dell'ossido di ferro di sintesi.

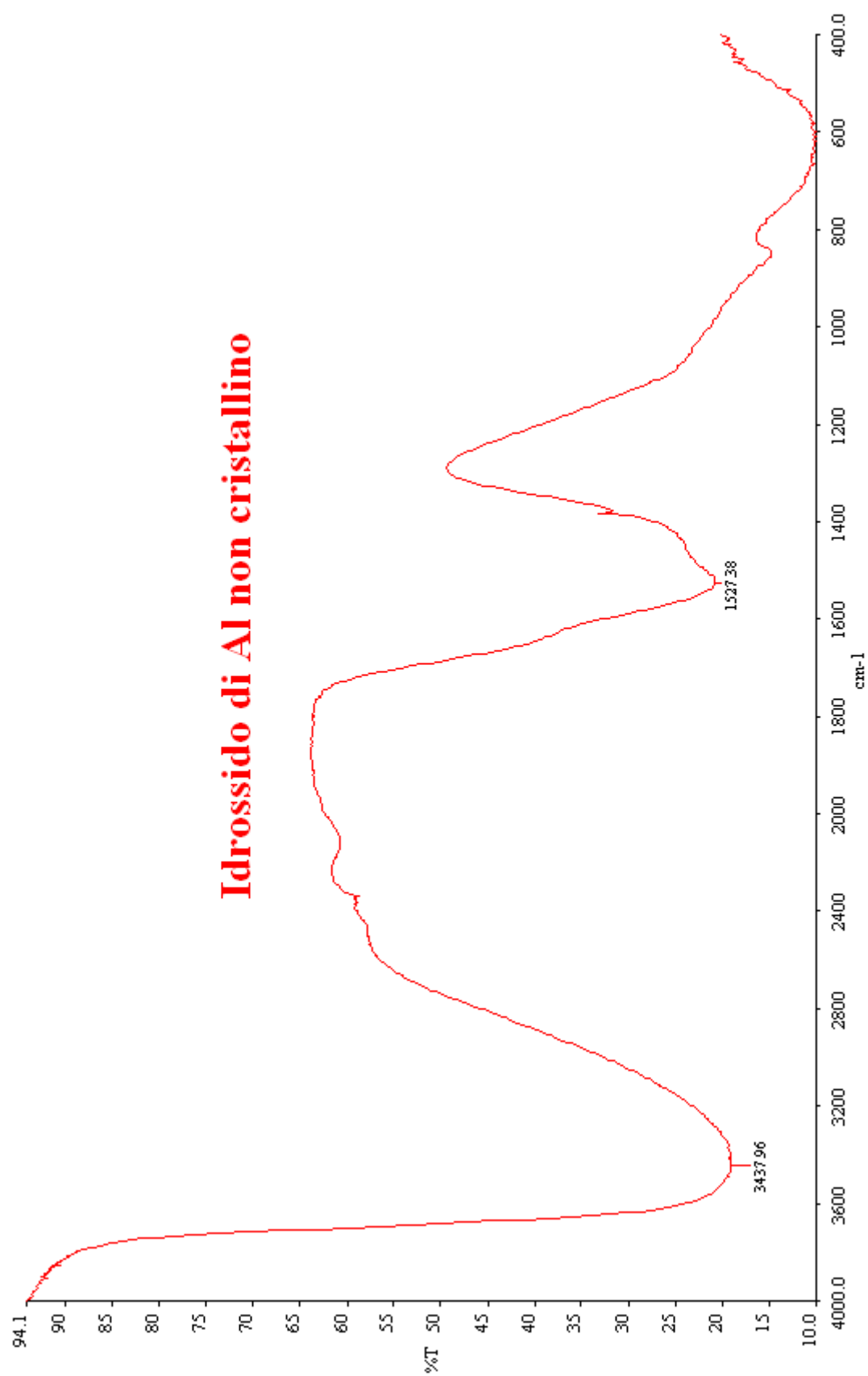


Figura 3.3: Spettro IR dell'ossido d'alluminio di sintesi

I campioni hanno mostrato un'estensione di area superficiale determinata per adsorbimento di acqua (Quirk, 1955) molto diversa l'uno dall'altro e particolarmente estese. La ferridrite ha mostrato area superficiale di 230 m²/g e l'idrossido di alluminio non cristallino di 135 m²/g. La diversa superficie specifica di questi campioni è da attribuire non solo alla diversa dimensione delle particelle a morfologia sferica che le caratterizza ma anche alla diversa aggregazione e porosità. È noto che la ferridrite ha punto di carica zero (pcz) di circa 7.8, mentre l'idrossido di alluminio amorfo ha pcz più elevato e pari a 8.9-9.5 (Hsu, 1989; Cornell e Schwertman, 1996).

3.3.2. Isotherme di adsorbimento di arseniato e fosfato

Le isoterme di adsorbimento di ioni arseniato (Fig 3.4) e fosfato (Fig 3.5) a pH 5.0 su ferridrite e Al(OH)₃ mostrano come questi ossidi, e particolarmente la ferridrite, siano adsorbenti con elevate capacità di fissare anioni. Infatti, mentre la ferridrite riesce ad adsorbire una quantità pari a circa 1000 mmoli/Kg di As o P, la capacità d'adsorbimento dell'idrossido di alluminio amorfo è notevolmente più basso, adsorbendo al massimo 500-600 mmoli/Kg degli anioni su citati, essendo l'area superficiale dell'ossido di Al più bassa di quella dell'ossido di Fe.

Inoltre, comparando le isoterme di adsorbimento dei due anioni di As e P sullo stesso ossido si evince un'affinità molto simile sulla ferridrite, mentre quantità leggermente più elevate di P rispetto all'As sono risultate adsorbite su Al(OH)₃.

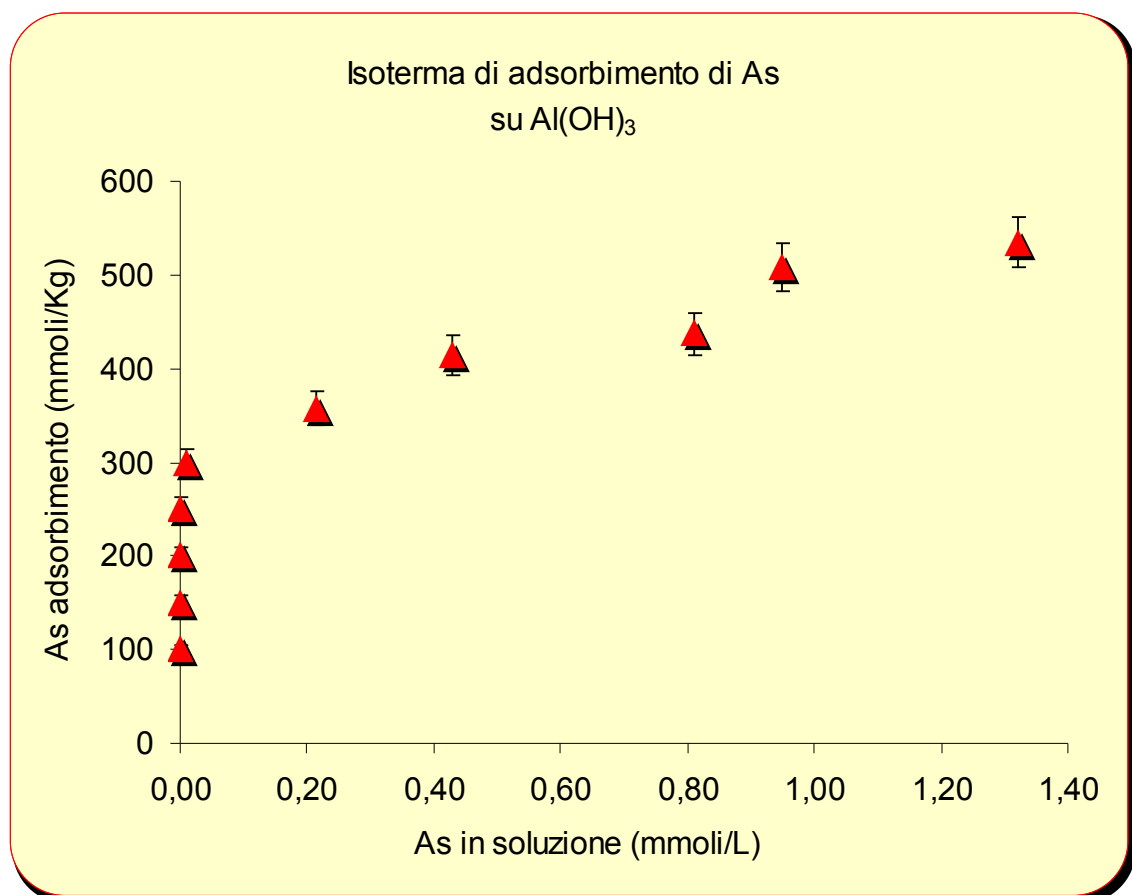
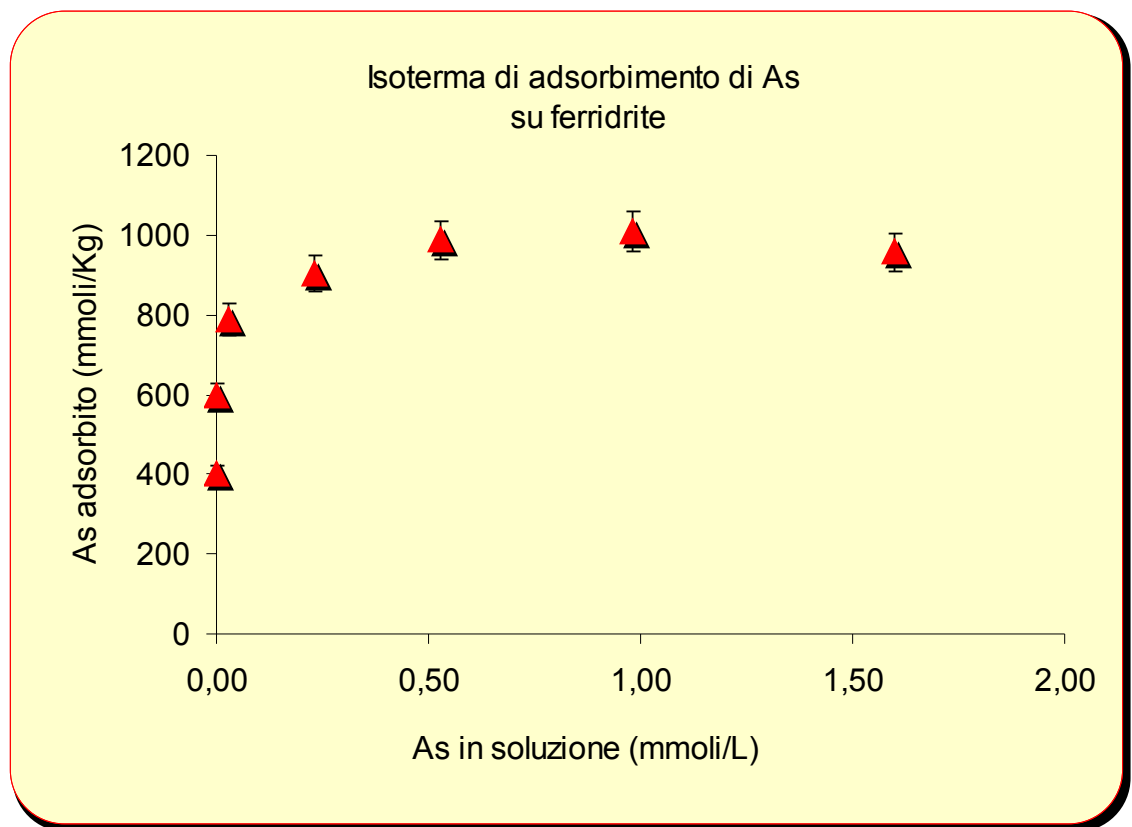


Figura 3.4: Isotherme di adsorbimento di As su ferridrite e $\text{Al}(\text{OH})_3$ a pH 5.0

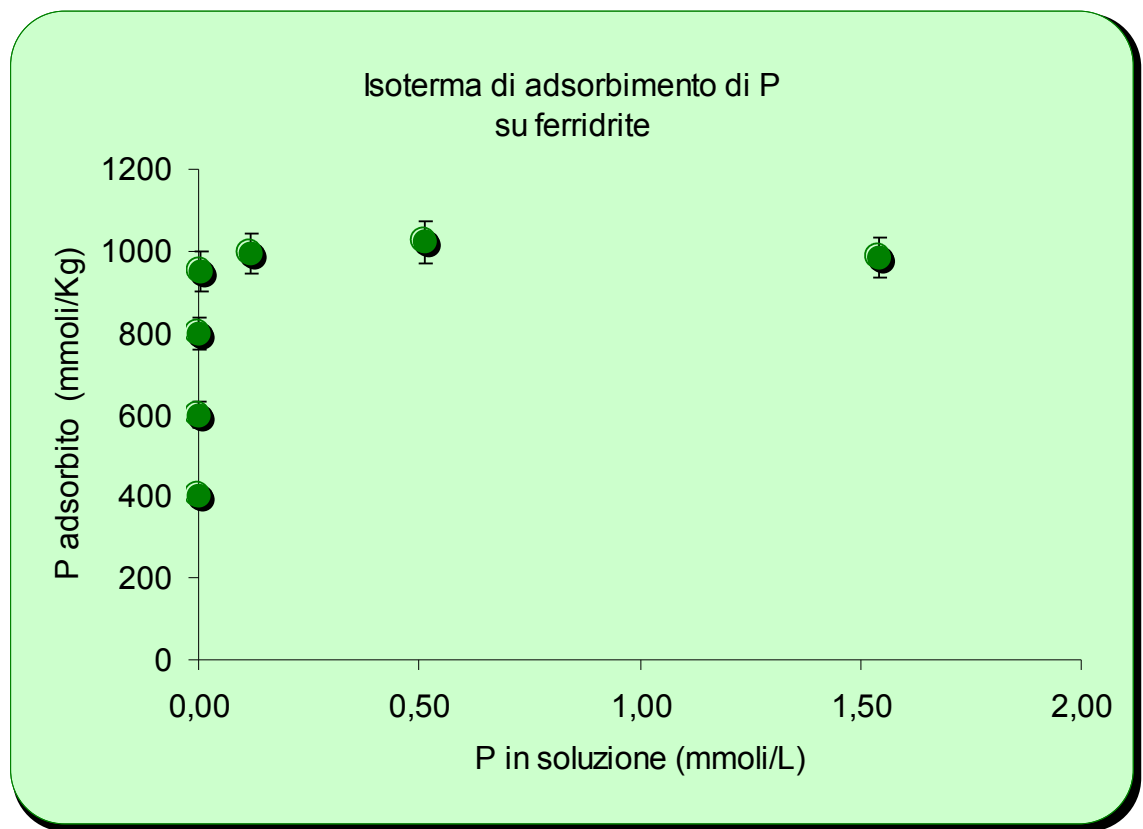


Figura 3.5: Isoterme di adsorbimento di P su ferridrite e $\text{Al}(\text{OH})_3$ a pH 5.0

3.3.3. Adsorbimento competitivo di arseniato e fosfato

Le prove di adsorbimento competitivo di ioni arseniato e fosfato su ferridrite e $\text{Al}(\text{OH})_3$ hanno dato risultati di particolare interesse. Quando l'arseniato ed il fosfato sono stati aggiunti contemporaneamente a rapporti molari iniziali As/P pari a 0.5, 1 e 2 ($2\text{P}+\text{As}$; $\text{As}+\text{P}$; $\text{P}+2\text{As}$) (Fig 3.6) si è notato che l'inibizione di un anione nell'adsorbimento dell'altro è risultato non solo funzione della concentrazione relativa dei due leganti ma anche della natura degli adsorbenti. Infatti, sulla ferridrite l'inibizione dell'adsorbimento del fosfato da parte dell'arseniato è stata sempre maggiore dell'inibizione del fosfato sull'arseniato. A rapporto As/P=1 ($\text{As}+\text{P}$) si è avuta una riduzione dell'adsorbimento dell'As e del P rispettivamente del 36% e del 45%, mentre a rapporto molare iniziale pari a 2 l'adsorbimento del P si è ridotto a un terzo della quantità adsorbita in assenza di As.

Il comportamento dei due anioni sull' $\text{Al}(\text{OH})_3$ è molto diverso. Infatti per tutti e tre i rapporti molari iniziali si verifica un bassissimo adsorbimento dell'As con percentuali al disotto del 50% anche quando la quantità di As aggiunto è il doppio di quella del P ($\text{P}+2\text{As}$). Ciò sta ad indicare che le superfici dell'idrossido di alluminio, a differenza di quelle della ferridrite, hanno una capacità di fissare ioni fosfato molto maggiore rispetto a quella di trattenere ioni arseniato.

I dati ottenuti dai sistemi in cui il fattore discriminante non è la quantità di ione aggiunto ma l'ordine di aggiunta (Fig 3.7) ci mostrano che l'adsorbimento del P (75%) è maggiore dell'As (54%) su ferridrite, solo quando il P viene aggiunto per primo (P bef As).

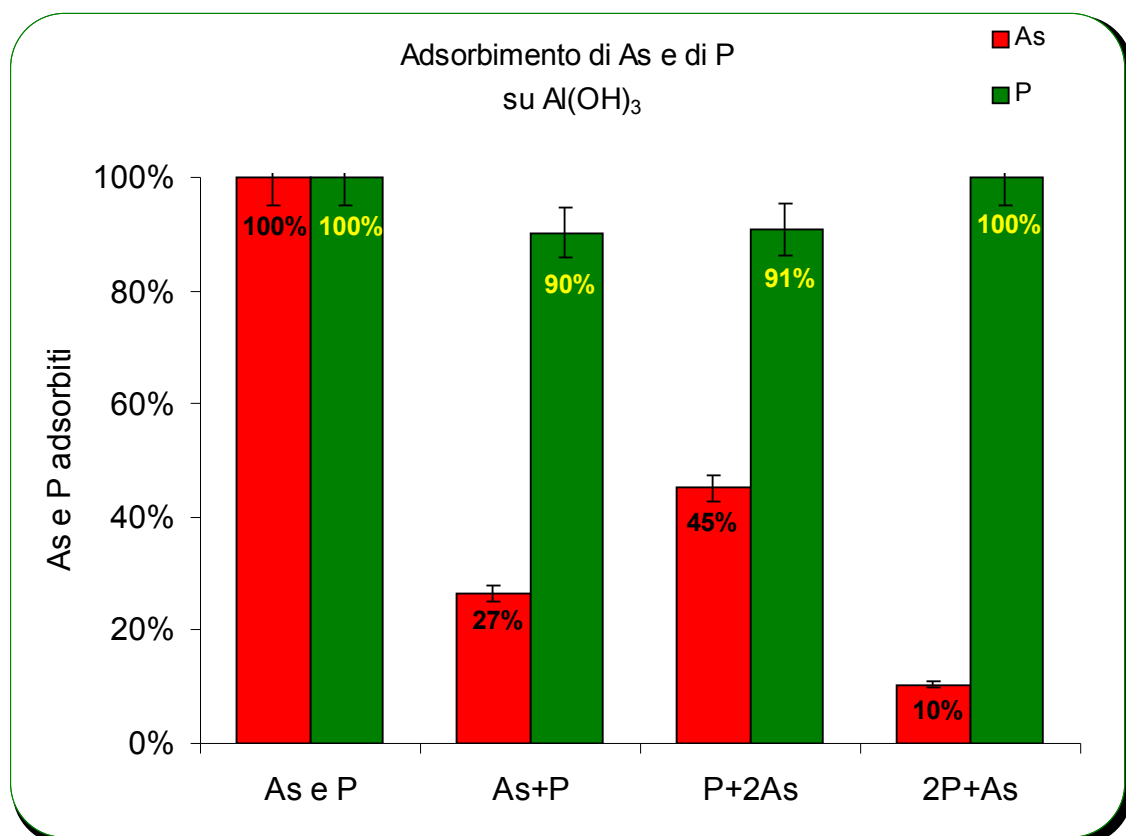
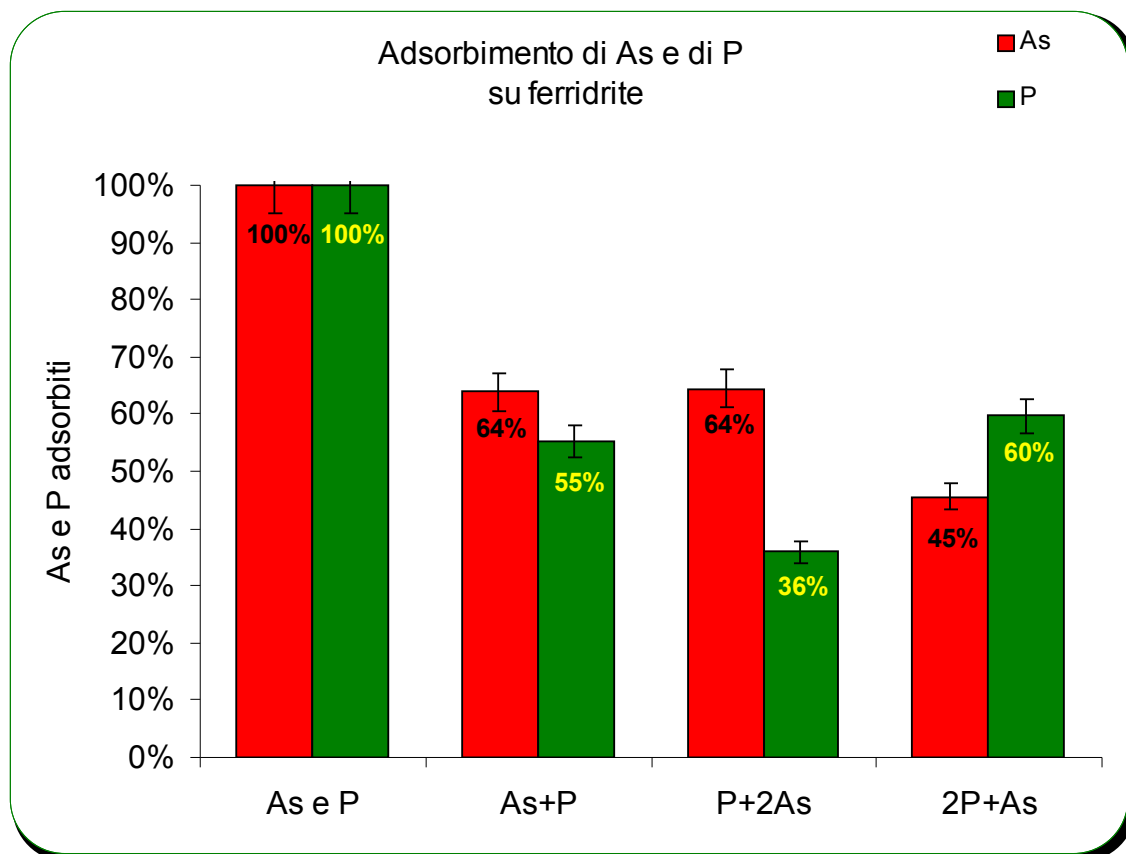


Figura 3.6: Adsorbimento di As e P su ferridrite e $\text{Al}(\text{OH})_3$ a rapporti molari iniziali differenti quando gli anioni sono aggiunti singolarmente o insieme in quantità equimolari (As+P), a rapporti molari As/P uguali a 2 (P+2As) o 0.5 (2P+As). I valori sono riportati in % rispetto alle quantità di As e P adsorbite quando i leganti sono aggiunti singolarmente.

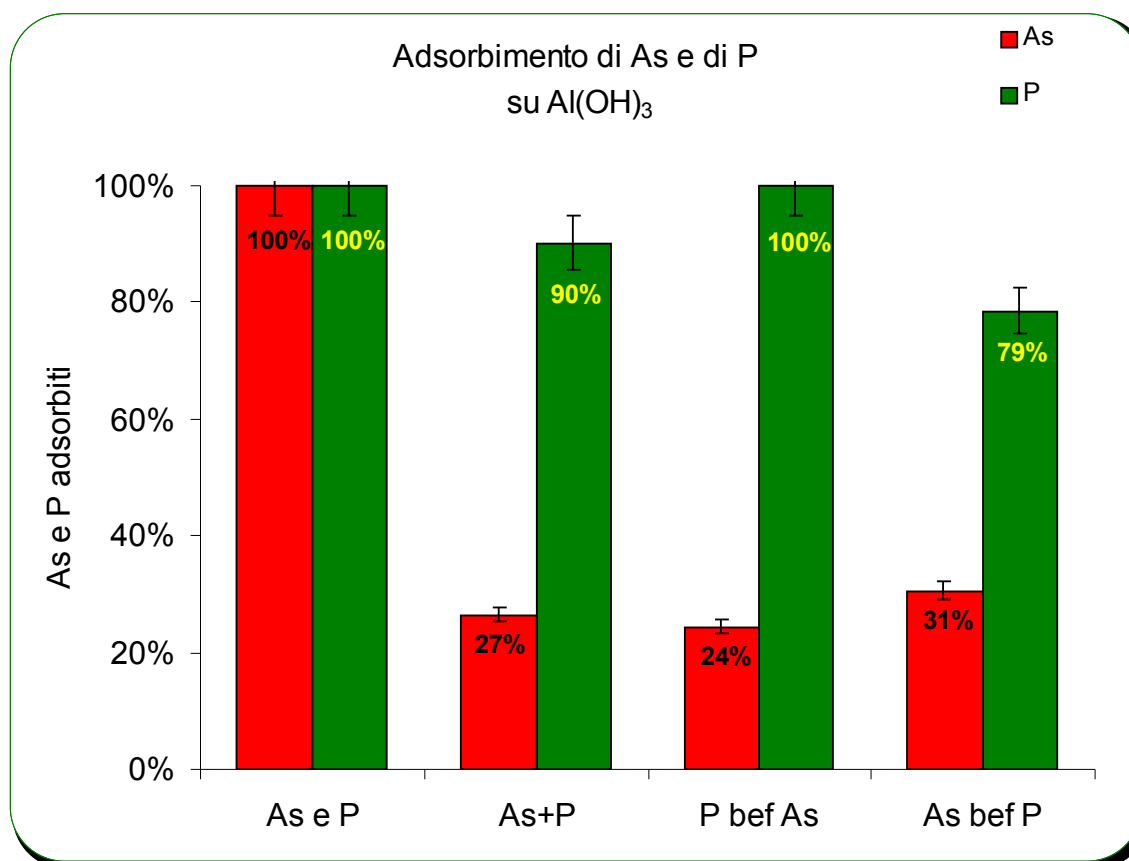
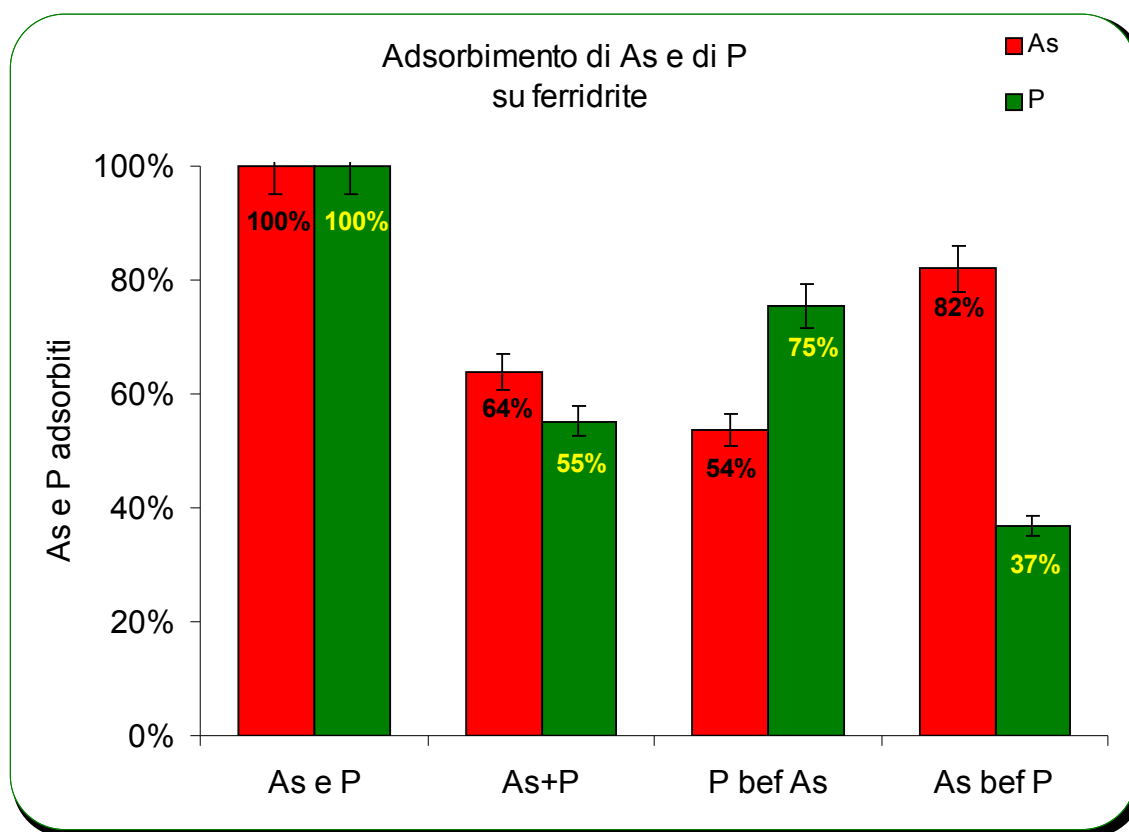


Figura 3.7: Adsorbimento di As e P su ferridrite e $\text{Al}(\text{OH})_3$ per tempi d'aggiunta differenti, (As+P) anioni aggiunti contemporaneamente; (P bef As) P aggiunto 24h prima di As, (As bef P) As aggiunto 24h prima di P. I valori sono riportati in % rispetto alle quantità di As e P adsorbite quando i leganti sono aggiunti singolarmente.

Su ferridrite l'adsorbimento del fosfato è fortemente influenzato dalla sequenza di aggiunta degli anioni. Dal 75% d'adsorbimento nel sistema P before As, la quantità di P adsorbita si riduce drasticamente al 64 e 54%rispettivamente nei sistemi As+P e As before P. Invece, usando $\text{Al}(\text{OH})_3$ come adsorbente, l'adsorbimento di P resta sempre molto più elevato rispetto all'As comunque vengano aggiunti due leganti. Infatti, anche qualora viene aggiunto prima l'As, si ha un adsorbimento di questo del 31% contro il 79% del P.

Dalla Figura 3.8 appare altresì evidente che aggiungendo As e P contemporaneamente su ferridrite e $\text{Al}(\text{OH})_3$ a rapporti molari iniziali pari a 0.5, 1 e 2, il rapporto finale As/P (rf) è sempre più alto per la ferridrite che per l' $\text{Al}(\text{OH})_3$ e che inoltre i valori di rf sono maggiori e uguali dei valori ri sulla ferridrite, mentre sull' $\text{Al}(\text{OH})_3$ i valori finali sono sempre molto più bassi dei valori iniziali.

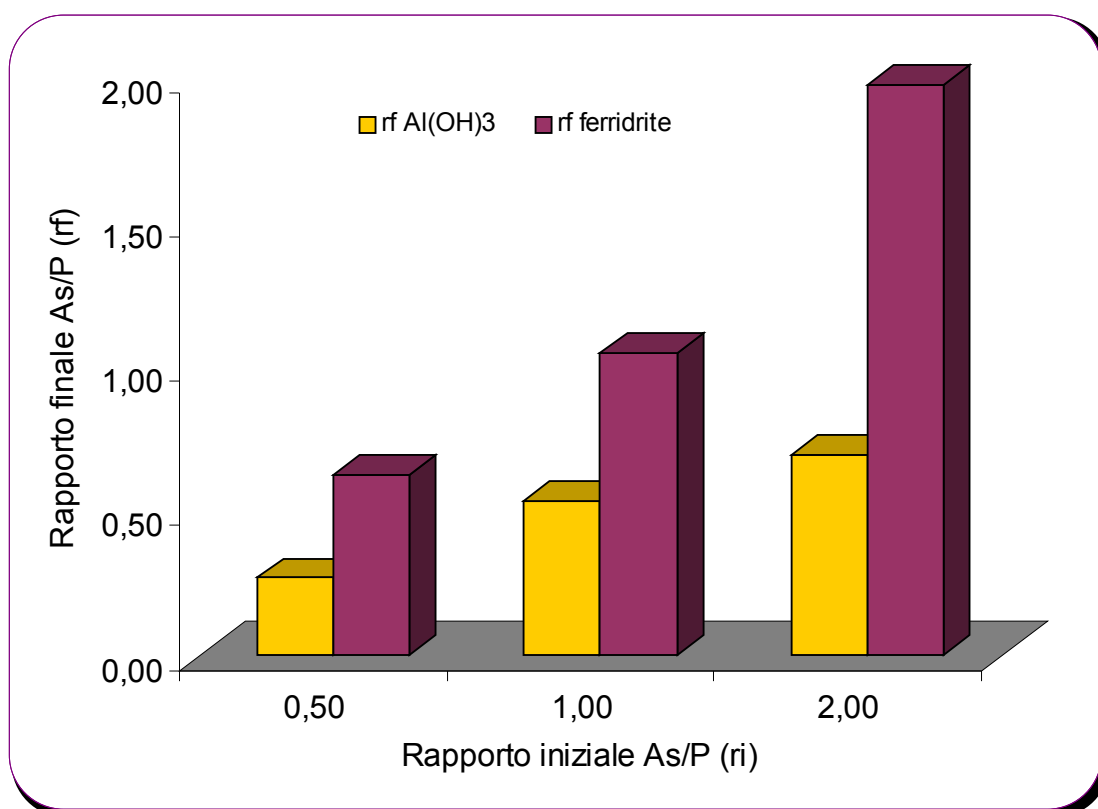


Figura 3.8: Relazione tra rapporto molare iniziale As/P in soluzione (ri) e rapporto molare finale As/P adsorbiti (rf) su ferridrite e $\text{Al}(\text{OH})_3$

Da quanto accertato possiamo affermare che la capacità di adsorbimento della ferridrite è nettamente superiore a quello dell' $\text{Al}(\text{OH})_3$ e che vi è un'adsorbimento preferenziale dell'As sulla ferridrite e del P sull' $\text{Al}(\text{OH})_3$.

3.3.4. Adsorbimento di arseniato in presenza di acido malico

Analizzando i risultati ottenuti dalle prove d'adsorbimento di arseniato (As) in presenza di acido malico (Mal) su ferridrite e su $\text{Al}(\text{OH})_3$ (Fig 3.9), si osserva che all'aumentare del rapporto Mal/As il decremento dell'adsorbimento dell'arsenico è minimo per quel che concerne la ferridrite, mentre risulta di maggior rilievo per l' $\text{Al}(\text{OH})_3$. Infatti, si nota che, considerando pari a 100% la quantità di As adsorbito in assenza di malato, si ha un adsorbimento del 94% sulla ferridrite e del 40% sull' $\text{Al}(\text{OH})_3$ a rapporto Mal/As pari a 1.

Tali dati dimostrano che il malato inibisce l'adsorbimento dell'As meno sulla ferridrite che sull'ossido di alluminio, nonostante l'anione organico abbia un'affinità maggiore per il ferro che per l'alluminio. Inoltre appare evidente che gli ioni fosfato inibiscono l'adsorbimento dell'arsenato su entrambi gli ossidi molto più fortemente del malato.

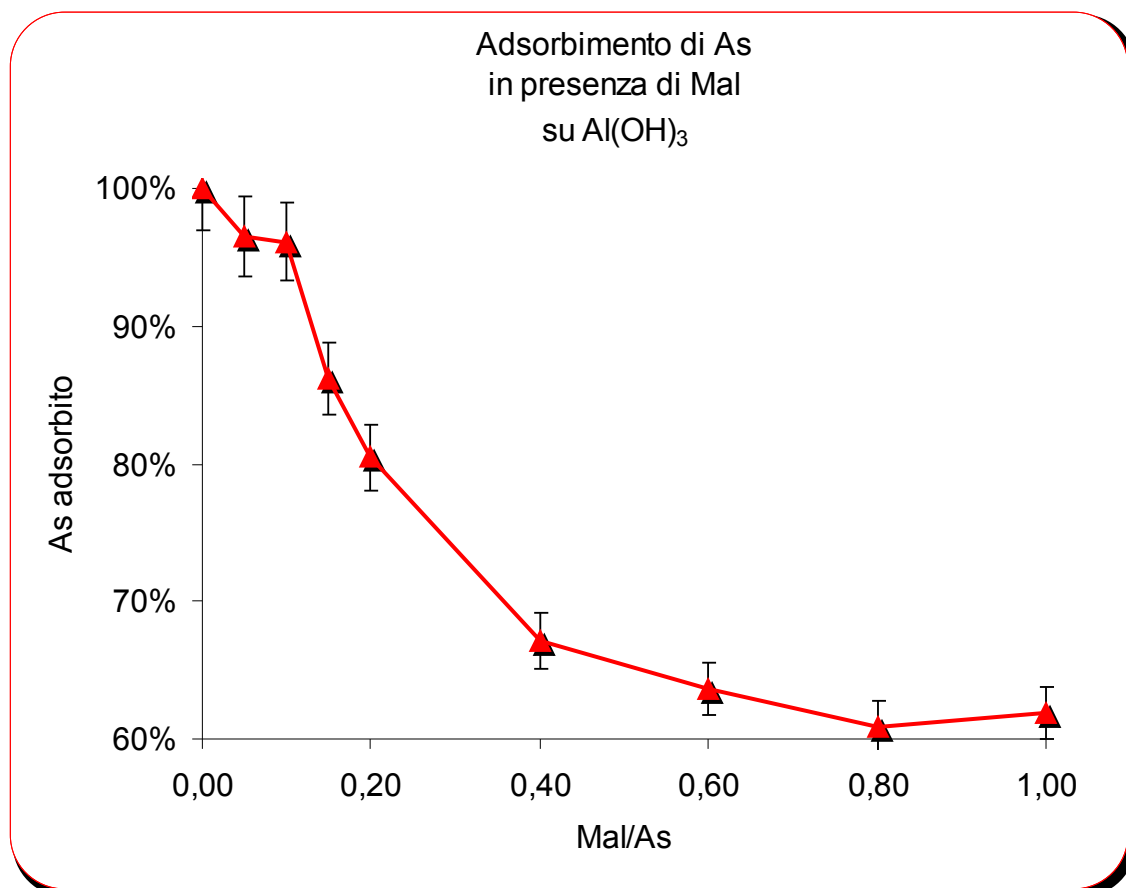
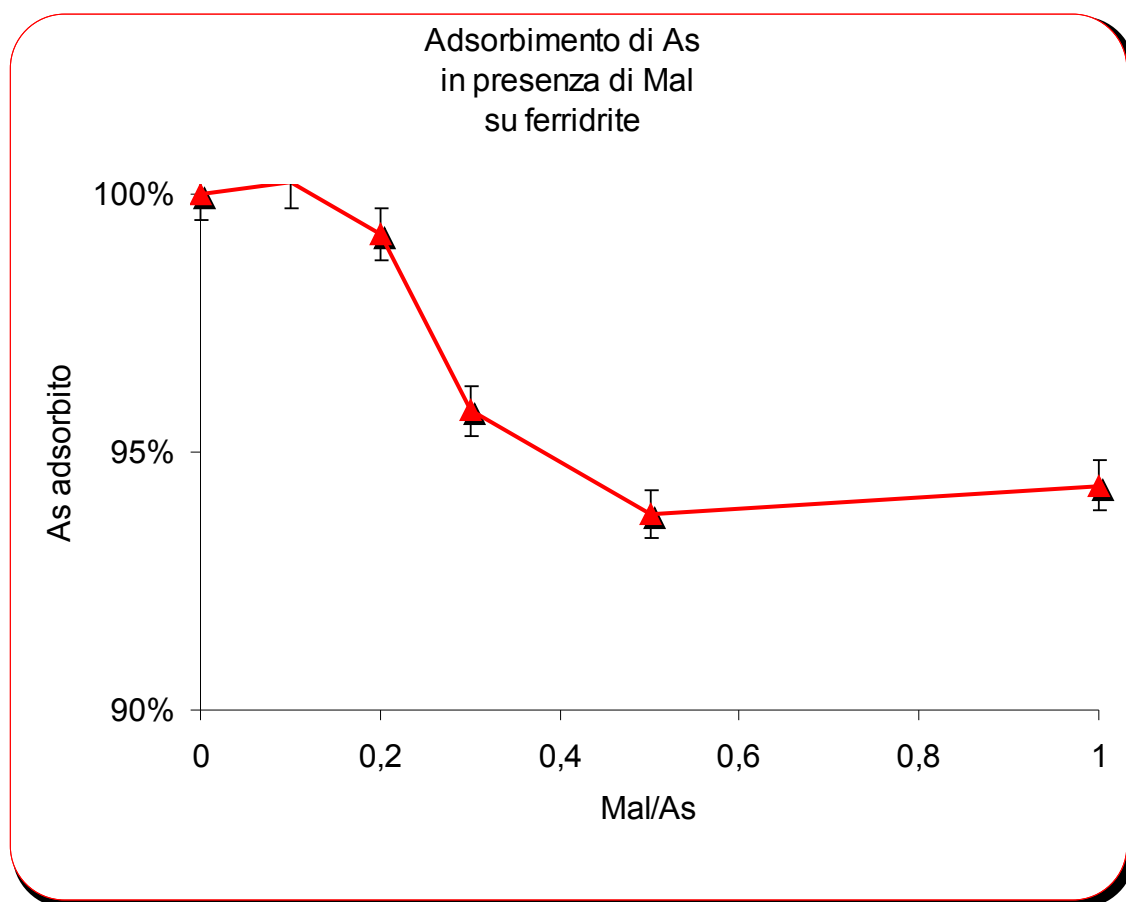


Figura 3.9: Adsorbimento di As su ferridrite e $\text{Al}(\text{OH})_3$ in presenza di Acido malico a rapporti molari iniziali Mal/As crescenti e a pH 5.0

La Figura 3.10 mostra l'adsorbimento di As e di P in presenza di Mal sui due materiali adsorbenti oggetto di studio. Si nota che per la ferridrite, all'aumentare del rapporto Mal/As o Mal/P, si verifica una lieve riduzione dell'assorbimento di entrambi gli anioni, pur se bisogna evidenziare una intensità maggiore del fenomeno per il P rispetto all'As. Mentre, per l' $\text{Al}(\text{OH})_3$ si ha una notevole riduzione dell'adsorbimento, soprattutto per l'As.

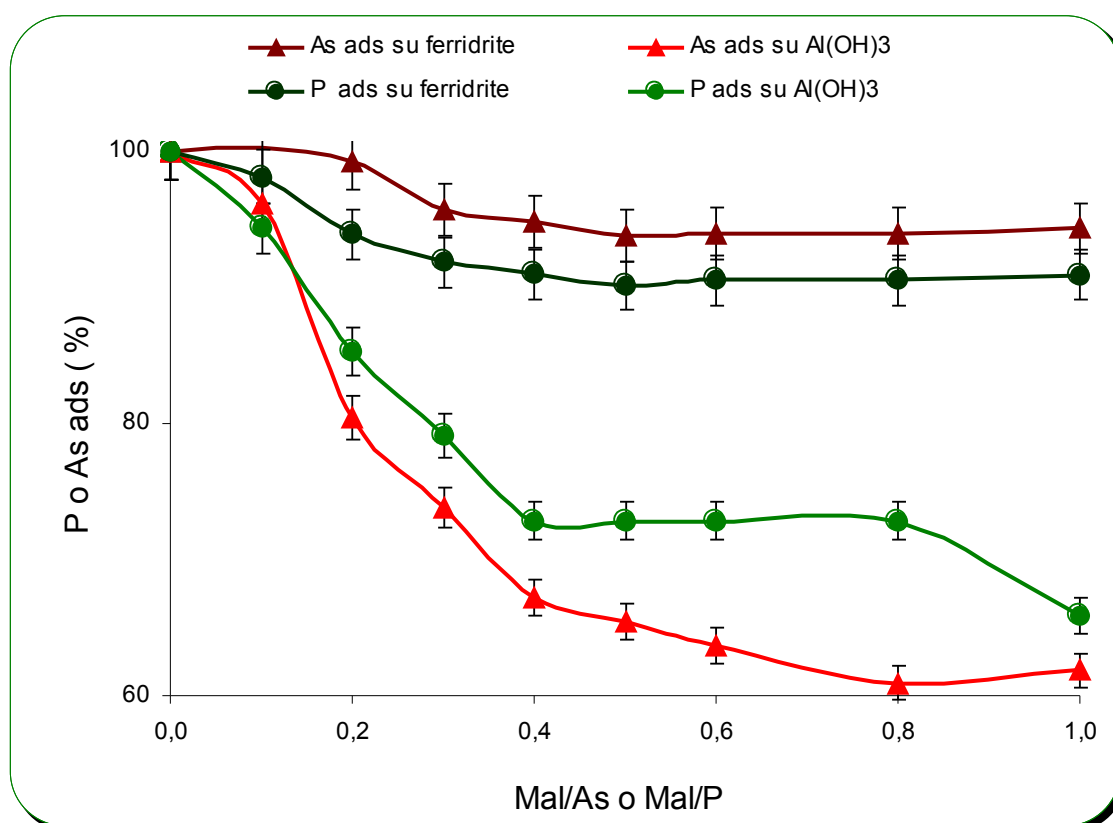


Figura 3.10: Adsorbimento di As o P su ferridrite e $\text{Al}(\text{OH})_3$ in presenza di Mal a rapporti molari iniziali crescenti e a pH 5.0

Questi dati confermano un'adsorbimento preferenziale dell'As sulla ferridrite e del P sull' $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Inoltre, possiamo affermare che esiste un effetto di disturbo di acido malico ai fini dell'adsorbimento dell'As e del P sugli ossidi oggetto di studio e questo è più evidente nel caso dell' $\text{Al}(\text{OH})_3$ che della ferridrite.

3.3.5. Adsorbimento competitivo di arseniato e fosfato in presenza di acido malico

Nella Figura 3.11 sono riportati i dati ottenuti conducendo prove d'adsorbimento competitivo di As e P (As+P al 100% di "surface coverage") in presenza di Mal (100% di "surface coverage") su ferridrite e su $\text{Al}(\text{OH})_3$. La presenza del Mal riduce l'adsorbimento dell'As e del P rispettivamente del 5% e del 7% su ferridrite e 7% e 15% sull' $\text{Al}(\text{OH})_3$. Quindi anche in un sistema più complesso a tre anioni si riconferma la tendenza dell'acido malico a ridurre l'adsorbimento dell'As e del P sugli ossidi con un'amplificazione del fenomeno nel caso dell' $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Inoltre, anche in questo sistema a tre si evidenzia una minor riduzione dell'adsorbimento dell'As sulla ferridrite che sull'idrossido di alluminio. Infatti, l'adsorbimento di As, che è pari al 91% della quantità inizialmente aggiunta nel sistema As+P, assume valori pari al 86% nel sistema Mal+As+P nel caso della ferridrite. Mentre, nel caso dell'idrossido d'alluminio, i valori sono pari al 62% nel sistema binario e pari al 45% nel sistema ternario.

Infine, possiamo ancora una volta affermare l'esistenza di un adsorbimento preferenziale dell'As sulla ferridrite e del P sul $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Infatti, sia nel sistema As+P che in quello As+P+Mal si evincono valori di adsorbimento percentuale di arseniato maggiori di quelli del fosfato qualora il materiale adsorbente è la ferridrite, viceversa i valori dell'adsorbimento del P risultano più elevati rispetto a quelli del As, qualora la matrice adsorbente è l'idrossido di alluminio.

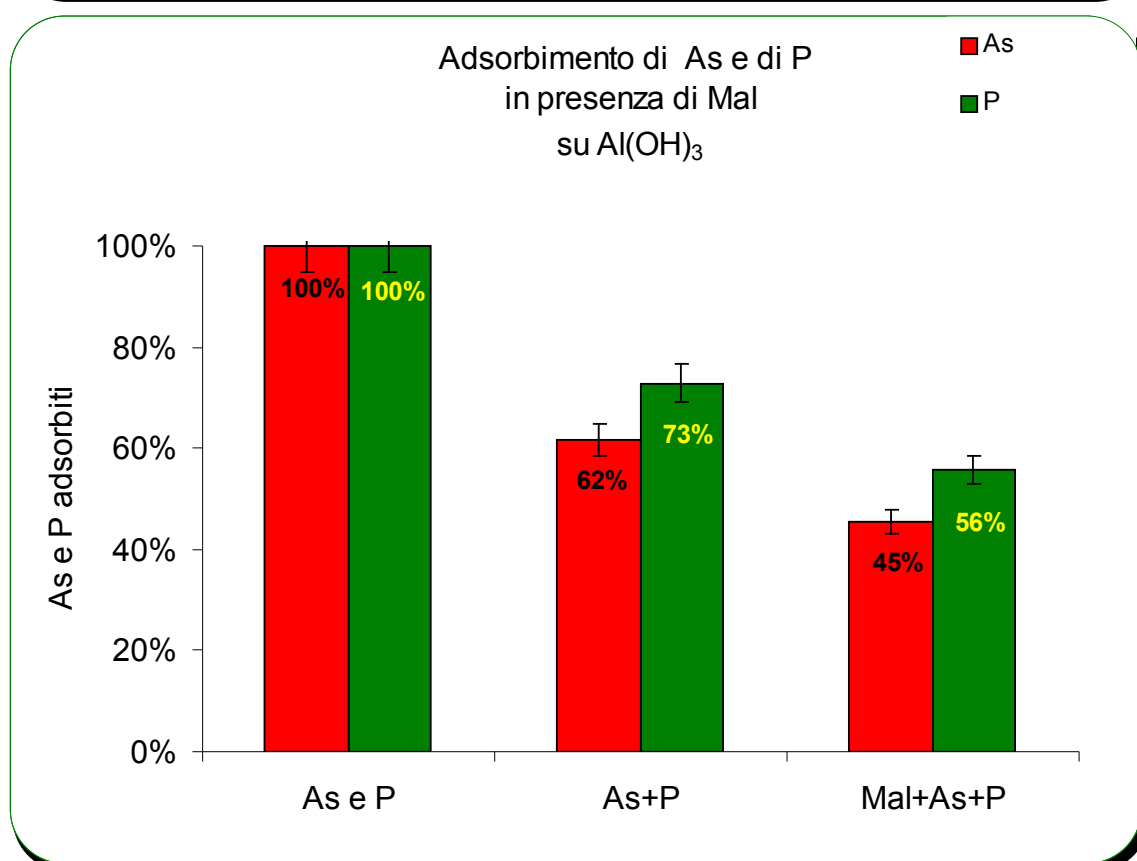
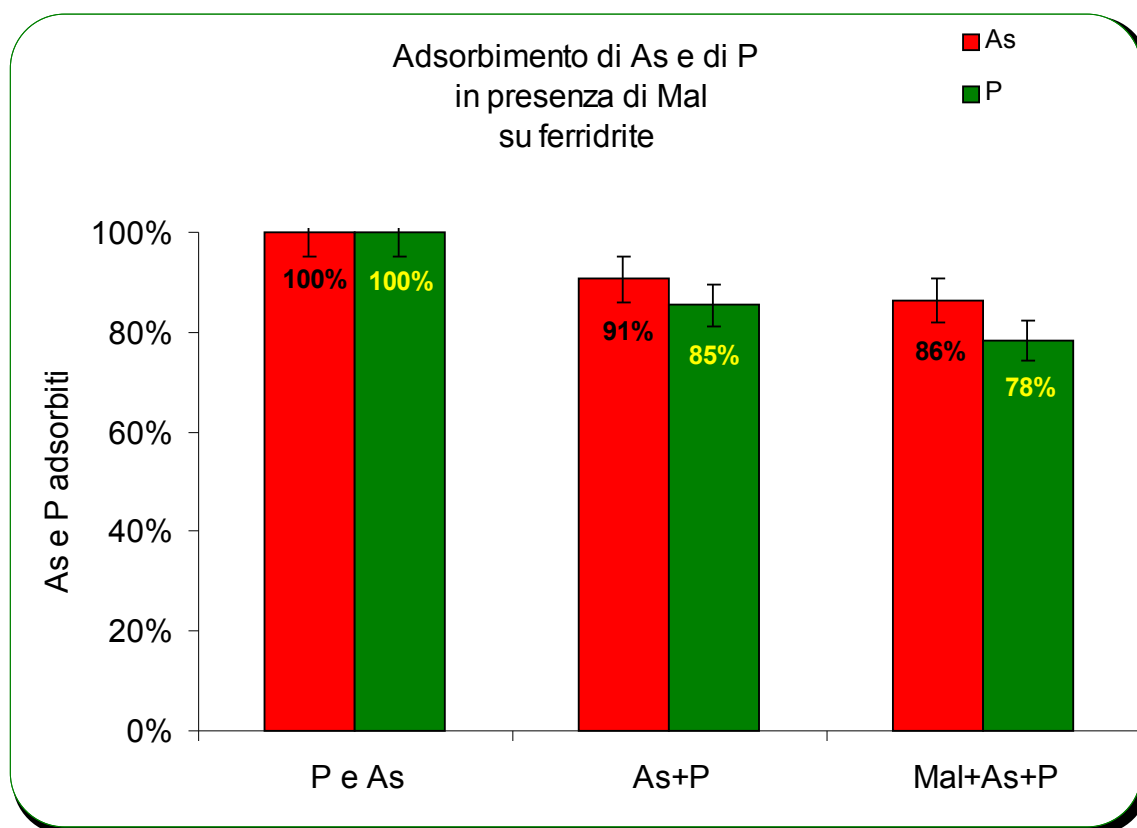


Figura 3.11: Adsorbimento di As e P su ferridrite e $\text{Al}(\text{OH})_3$ in assenza ed in presenza di Mal dopo 24h di reazione.

3.3.6. Cinetiche di adsorbimento di arseniato e fosfato

Le cinetiche di adsorbimento di ioni arseniato e fosfato al 100% di saturazione delle superfici della ferridrite e dell' $\text{Al}(\text{OH})_3$ mostrano andamenti diversi di entrambi gli anioni sui due materiali adsorbenti (Fig.3.12). Infatti, la ferridrite adsorbe nei primi 5min circa il 50% della quantità di As aggiunto e circa il 40% del P. Dopo 1h le quantità adsorbite sono di circa il 70% del primo anione e del 60% del secondo che diventeranno pari rispettivamente a più del 90% e dell'80% nelle prime 24h. Tale differenza si azzererà solo per tempi di contatto superiori ai sette giorni (dati non riportati), in cui si verifica il totale adsorbimento di entrambi gli anioni aggiunti.

Per l'idrossido di alluminio si verifica un adsorbimento molto rapido del P nelle prime 24h, tempo in cui si verifica il 100% dell'adsorbimento, con valori del 40% fin dalla prima mezz'ora. La cinetica dell'adsorbimento dell'As su $\text{Al}(\text{OH})_3$ appare più lenta. Infatti, il 40% di questo anione viene adsorbito solo nelle prime 4h ma poi la cinetica rallenta notevolmente. Solo dopo 7 giorni di reazione (dati non riportati) l'arsenico viene completamente adsorbito.

Sono state condotte cinetiche (dati non riportati) anche per differenti percentuali di surface coverage

Nelle cinetiche effettuate al 30% di "surface coverage" si raggiunge il 100% di adsorbimento di entrambi gli anioni sui materiali adsorbenti nei primi 15min, fatta eccezione per l' As su $\text{Al}(\text{OH})_3$ che risulta completamente fissato solo dopo 24 ore di contatto. Nelle cinetiche condotte al 50% di "surface coverage" il valore massimo di adsorbimento lo si raggiunge nelle prime due ore per entrambi gli anioni su ferridrite e solo nelle 24 h di contatto sull'idrossido di alluminio.

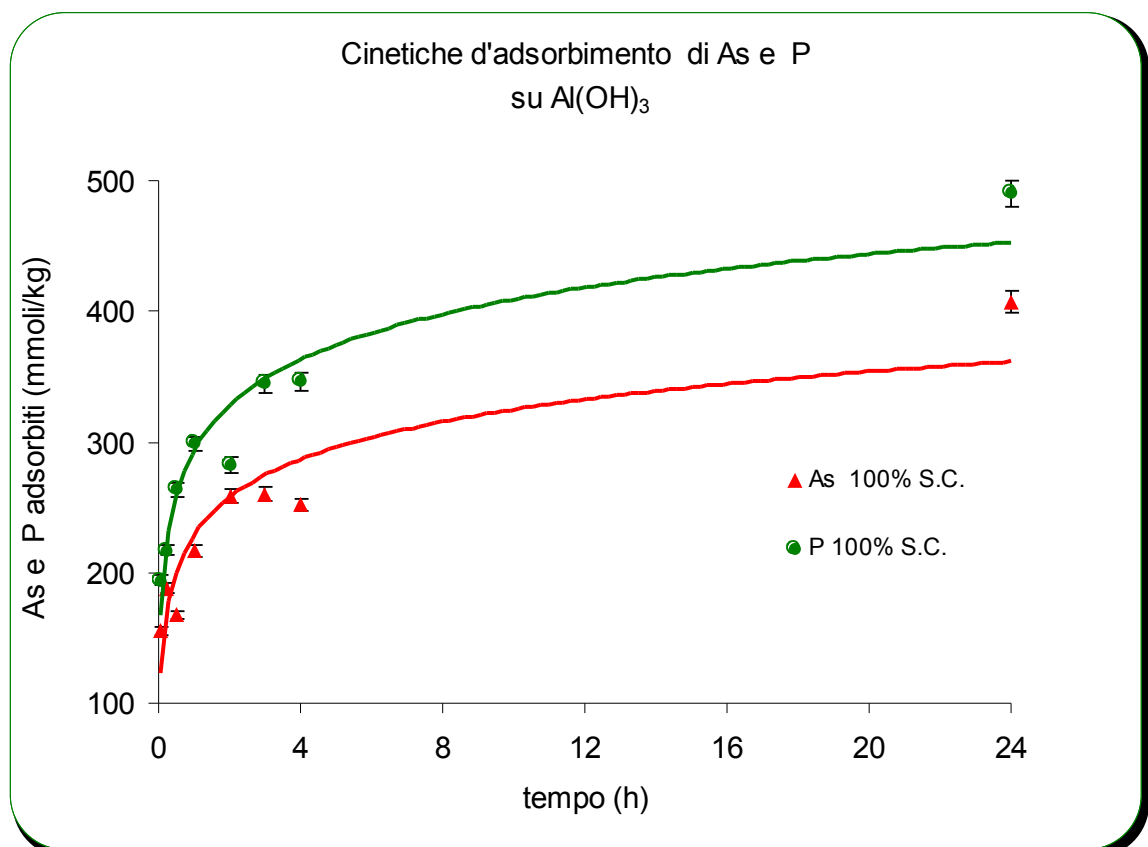
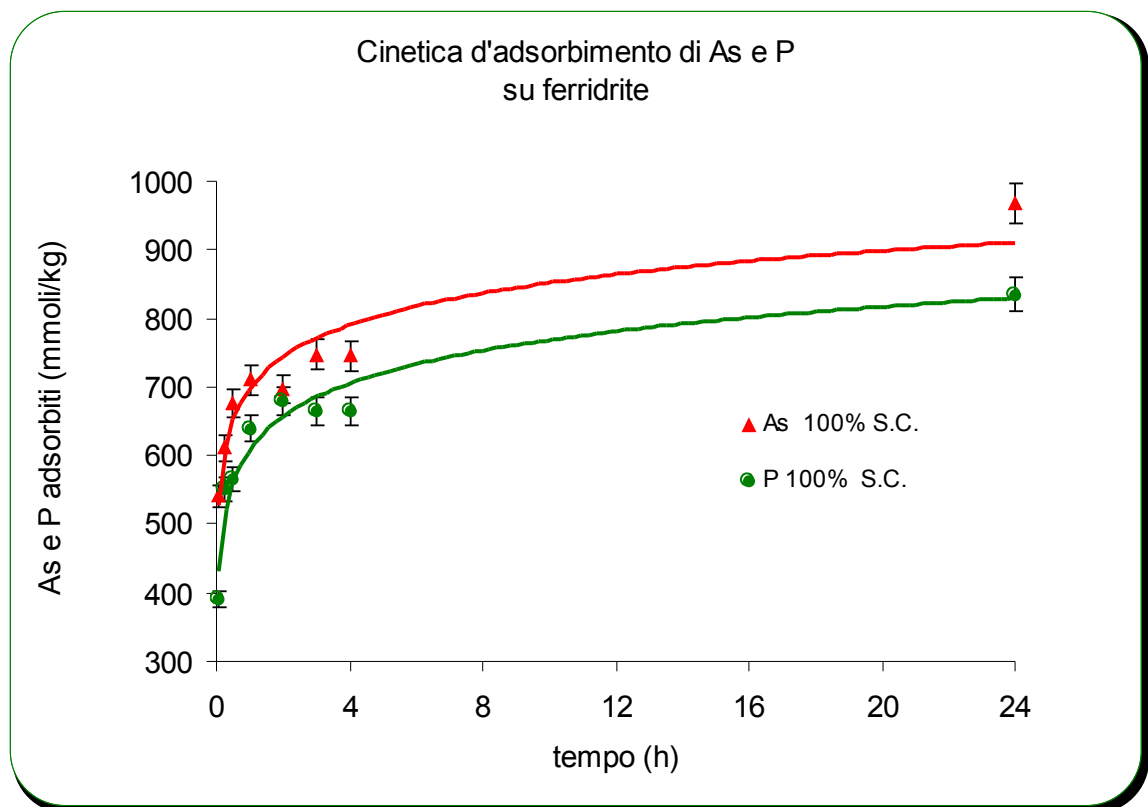


Figura 3.12: Cinetiche d'adsorbimento di As o P su ferridrite e $\text{Al}(\text{OH})_3$ al 100% di "surface coverage".

Tali risultati possono essere interpretati considerando che gli anioni As e P aggiunti in quantità basse (molto meno del 100% di “surface coverage”) si legano prevalentemente sui siti di adsorbimento a più alta affinità e vengono, pertanto, adsorbiti rapidamente. Aumentando la loro concentrazione, la cinetica rallenta poiché molti ioni devono occupare molti siti a più bassa affinità e soprattutto perché aumentando il numero di anioni fissati sulle superfici, diventano sempre più negative le cariche di superficie degli adsorbenti (abbassamento del punto di carica zero, pzc) che rendono l'adsorbimento degli altri anioni sempre più difficile.

Qualora si aggiungono quantità massive di anioni (200% di “surface coverage”) le cinetiche presentano lo stesso andamento di quelle condotte al 100% di “surface coverage”, ma a tempi di contatto molto elevati (15-30giorni) le quantità di anioni adsorbiti sono maggiori della capacità massima della matrice adsorbente. Tale fenomeno lo si può spiegare supponendo un riarrangiamento degli anioni sulla superficie dell'ossido, (legami bidentati che diventano legami monodentati) permettendo l'ingresso di nuovi anioni. Inoltre è possibile la rottura di ponti Me-O-Me sulle superfici degli ossidi con formazione di nuovi siti di adsorbimento e di fenomeni di precipitazione di arseniato o fosfato di ferro e alluminio.

3.3.7. Cinetiche dell'adsorbimento di arseniato in presenza di fosfato o acido malico

Studiando l'adsorbimento dell'As nel tempo su ferridrite e $\text{Al}(\text{OH})_3$ in presenza di P o di Mal si sono ottenuti i dati riportati nella Figura 3.13

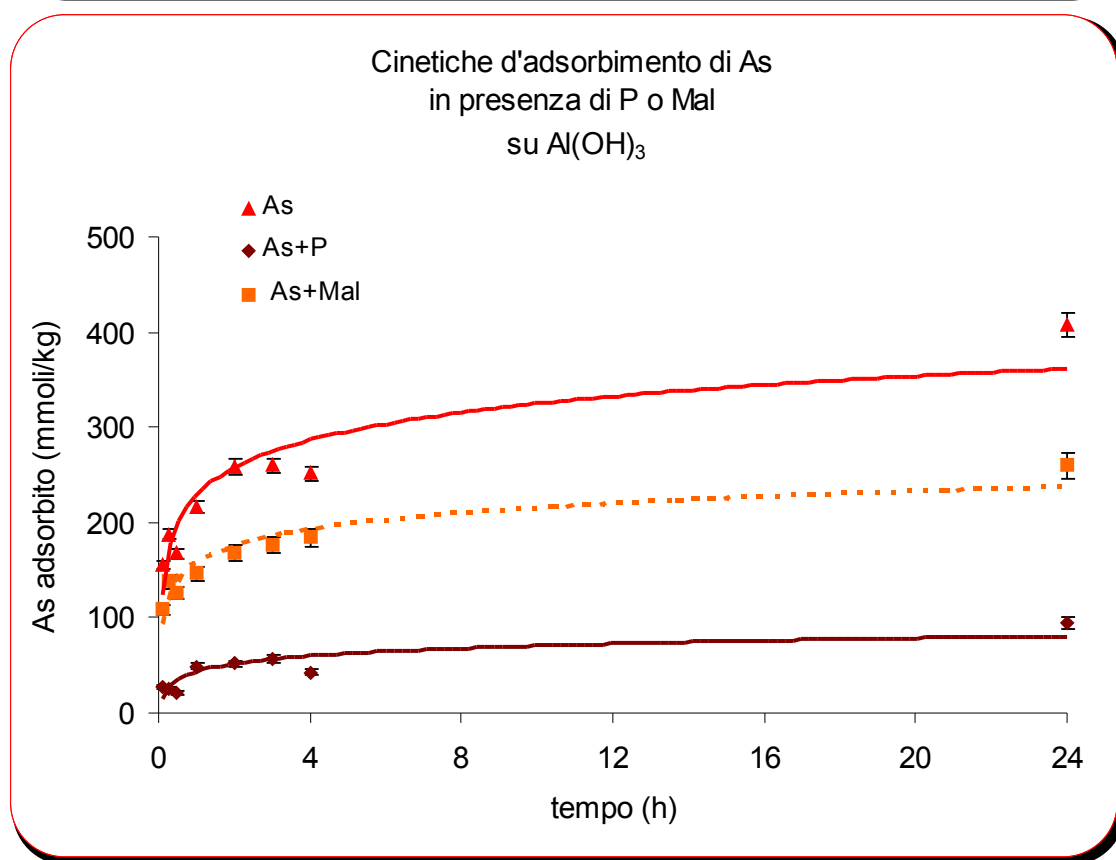
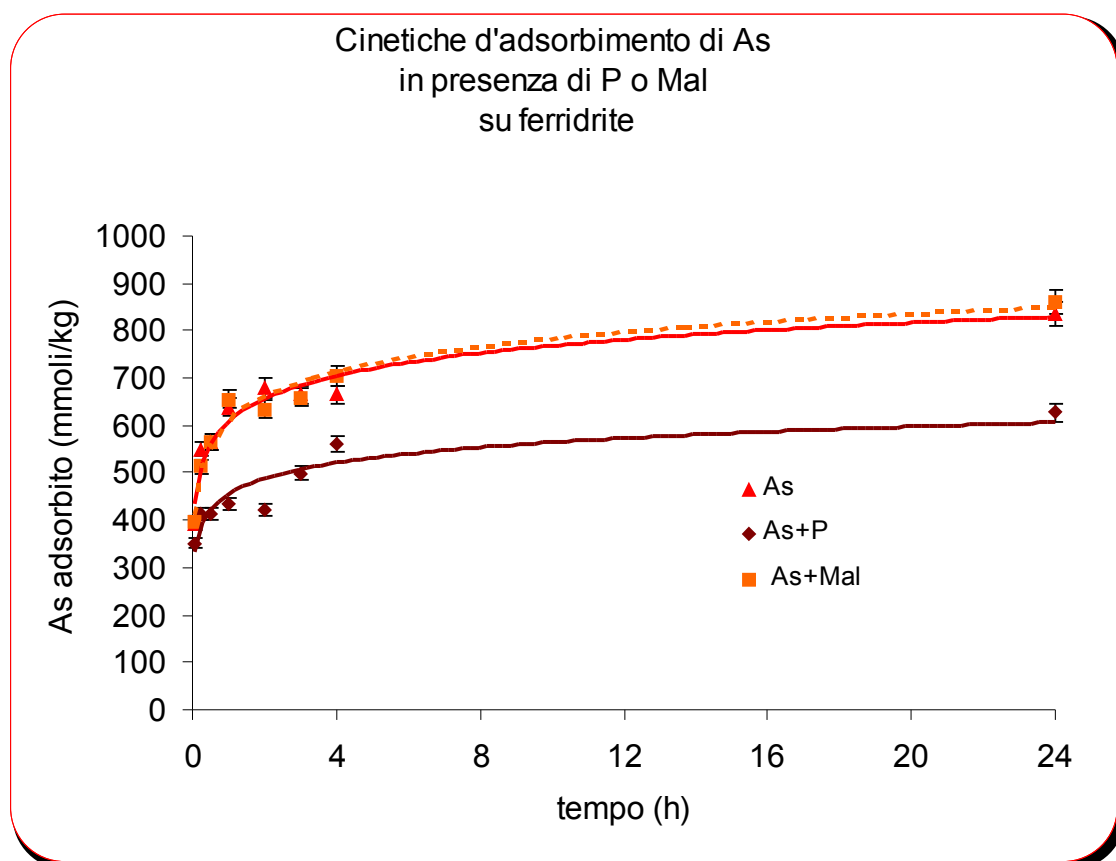


Figura 3.13: Cinetiche d'adsorbimento di As su ferridrite e $\text{Al}(\text{OH})_3$ in presenza di P o Mal

Appare evidente che, nel caso della ferridrite, la presenza del malato non determini nessuna sensibile variazione nell'andamento dell'adsorbimento dell'As. Viceversa, la presenza di P provoca un sensibile rallentamento dell'adsorbimento dell'As. Infatti, si ha l'adsorbimento del 50% di As solo dopo 4h di contatto, mentre quando l'arsenico è solo tale valore lo si raggiunge nei primi 15min, e il totale adsorbimento di As lo si ottiene dopo 30 giorni di contatto (dati non riportati) rispetto alle 24h del sistema privo dell'anione organico. Ma è interessante osservare che nei primi 5min di contatto l'adsorbimento dell'As è uguale in entrambi i sistemi con valori pari a poco meno del 40%. Questo lo si potrebbe spiegare, tenendo in considerazione l'alta affinità tra l'As e l'ossido di ferro, supponendo che i siti di più facile accesso siano immediatamente occupati dall'arseniato nostro anione e che la competizione avvenga solo per i siti di più difficile accesso, quando la concentrazione dell'As nella soluzione circolante sia minore. Lo stesso fenomeno non si verifica anche nel caso dell'acido malico, in quanto quest'ultimo è un scarso competitore.

Notevolmente diverso si presenta il caso dell'adsorbimento dell'As in presenza di P o Mal su $\text{Al}(\text{OH})_3$ in cui entrambi gli anioni competitori determinano un rallentamento dell'adsorbimento dell'elemento inquinante, pur se con intensità differenti. Infatti, l'adsorbimento del 30% che si verifica nei primi 5 min nel sistema monoanionico (solo As) si ottiene nelle prime 2h in presenza di Mal, solo dopo 24-48h (dati non riportati) in presenza di P. Mentre, il totale adsorbimento che nel primo caso si verificava in 48h, nel secondo lo si riscontra dopo i primi 7 giorni (dati non riportati), non evidenziabile neanche dopo un mese di contatto nell'ultimo caso.

Questo notevole rallentamento lo si può spiegare fondamentalmente prendendo in considerazione la poca affinità tra

l'As e l'idrossido di alluminio che avvantaggia gli altri anioni nella competizione per i siti d'adsorbimento che, però, vede il rallentamento della competizione nei lunghi tempi di contatto, dove, diminuendo la concentrazione degli anioni antagonisti in soluzione e ipotizzando una risistemazione di tutti gli anioni adsorbiti sulla superficie dell'ossido, si verrebbero a creare le condizioni per l'adsorbimento dell'anione oggetto di studio.

Sono state, inoltre, effettuate cinetiche in cui si valuta la competizione tra gli anioni in base al rapporto molare iniziale e all'ordine di aggiunta (Fig.3.14). Nella Figura 3.14 sono riportati solo i valori ottenuti dopo 24h di contatto. Nel primo riquadro si prendono in considerazione i dati dell'adsorbimento dell'As su ferridrite. Ancora una volta viene confermato che il P riduce di circa un 25% l'adsorbimento del As, adsorbimento che decrementa ancora se il P è aggiunto 24h prima (P bef As). Tale fenomeno è ovvio, in quanto il P è avvantaggiato nella competizione con l'As per i siti d'adsorbimento, che occupa egli stesso non permettendo l'ingresso dell'inquinante. Inoltre, non si verificano fenomeni di desorbimento del P (dati non riportati qualora l'As viene aggiunto successivamente). Ma contrariamente alla logica si ha un notevole incremento nel caso del sistema 2P before As. Probabilmente, alte concentrazioni di fosfato potrebbero favorire la formazione di precipitati di fosfato di ferro che potrebbero presentare caratteristici siti di adsorbimento per l'As.

Nel caso della competizione As e Mal su ferridrite si evince chiaramente che l'acido malico compete con l'arseniato solo qualora viene aggiunto prima riducendone l'adsorbimento solo di un 30%.

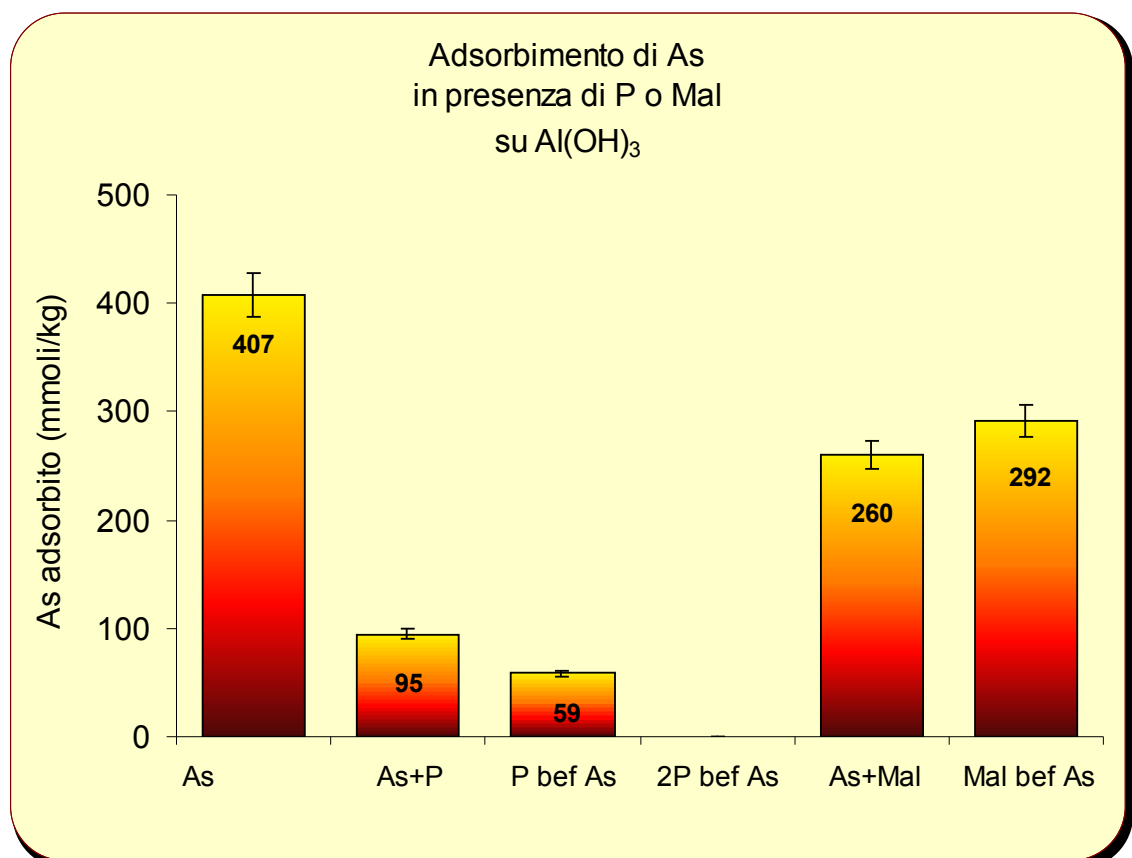
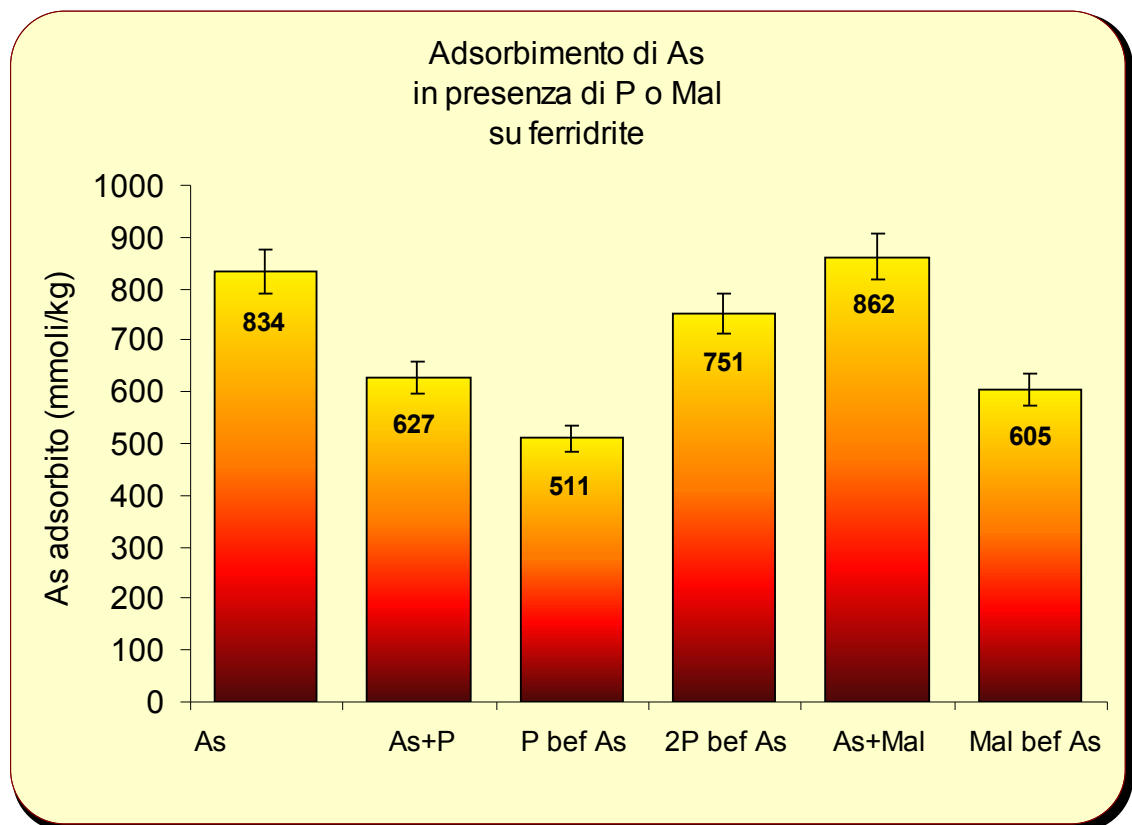


Figura 3.14: Adsorbimento di As su ferridrite (1000 mmoli/Kg) e $\text{Al}(\text{OH})_3$ (500 mmoli/Kg) in presenza di P o Mal dopo 24h di reazione a pH 4.0.

Nel secondo riquadro riportiamo i dati dell'adsorbimento del As su $\text{Al}(\text{OH})_3$, in cui è confermato il forte antagonismo del fosfato. Infatti il P determina un notevole decremento dell'adsorbimento dell'As passando dall'80% di adsorbimento rispetto alle quantità aggiunte nel sistema As al 20% nel sistema As+P, per giungere a poco più del 10% nel sistema P bef As e infine per non essere adsorbito nel caso del sistema 2P bef As. Il Mal, invece, nel caso dell'idrossido di alluminio amorfo riesce a competere con l'As in maniera abbastanza sensibile. Nel sistema Mal bef As la più elevata quantità di As adsorbito rispetto al sistema As+Mal è probabilmente dovuta alla solubilizzazione di ioni Fe da parte del malato e successive precipitazione di ossidi di Fe.

3.3.8. Cinetiche dell'adsorbimento di arseniato in presenza di fosfato e acido malico

Dalle cinetiche d'adsorbimento dell'As nel tempo su ferridrite e $\text{Al}(\text{OH})_3$ in presenza di P e di Mal sono stati ottenuti i dati riportati nella Figura 3.15. Nel caso della ferridrite la presenza del Mal non determina nessuna significativa alterazione nell'andamento dell'adsorbimento dell'As, mentre, la presenza del P ne provoca sensibile riduzione e rallentamento. L'effetto sinergico dei due anioni, invece, genera un notevole rallentamento nell'adsorbimento dell'inquinante sulla superficie dell'ossido di ferro. Infatti, nei primi cinque minuti di contatto viene adsorbito solo il 15% dell'As aggiunto contro il 40% del sistema monoanionico (As), valore che si raggiunge solo dopo le 24h e anche dopo un mese d'incubazione (dati non riportati) non si verifica il totale adsorbimento dell'As.

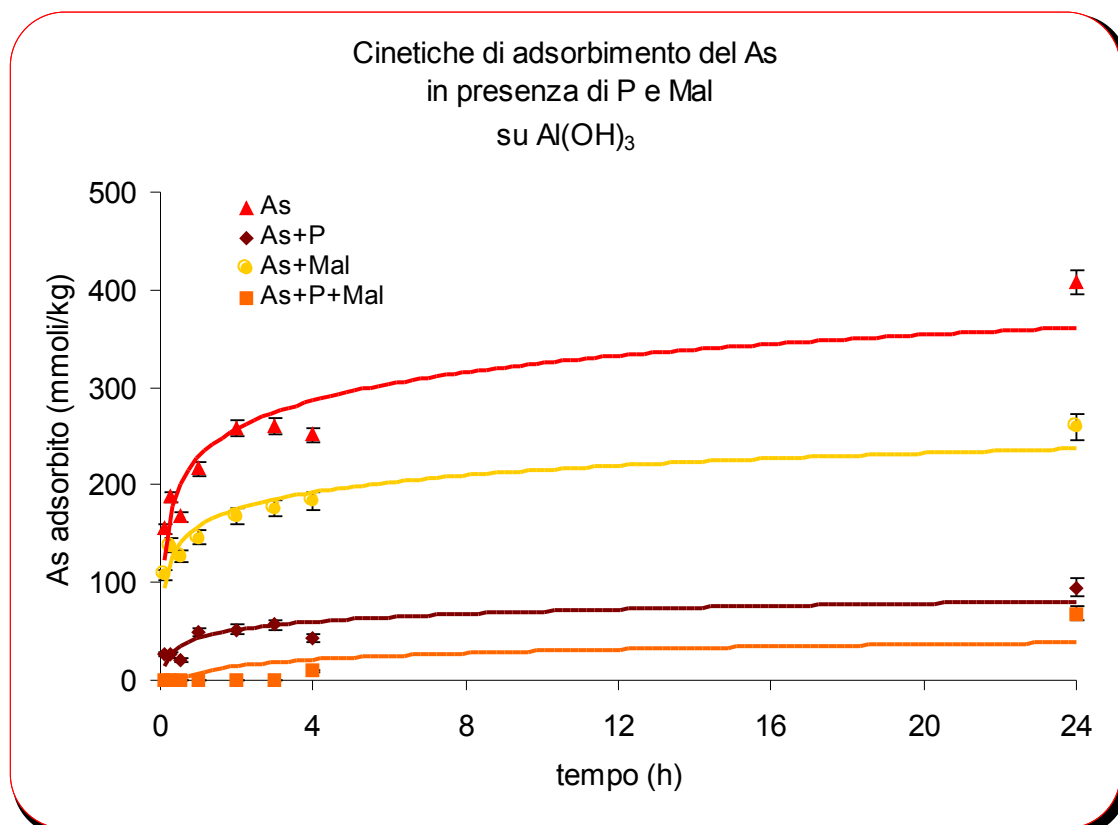
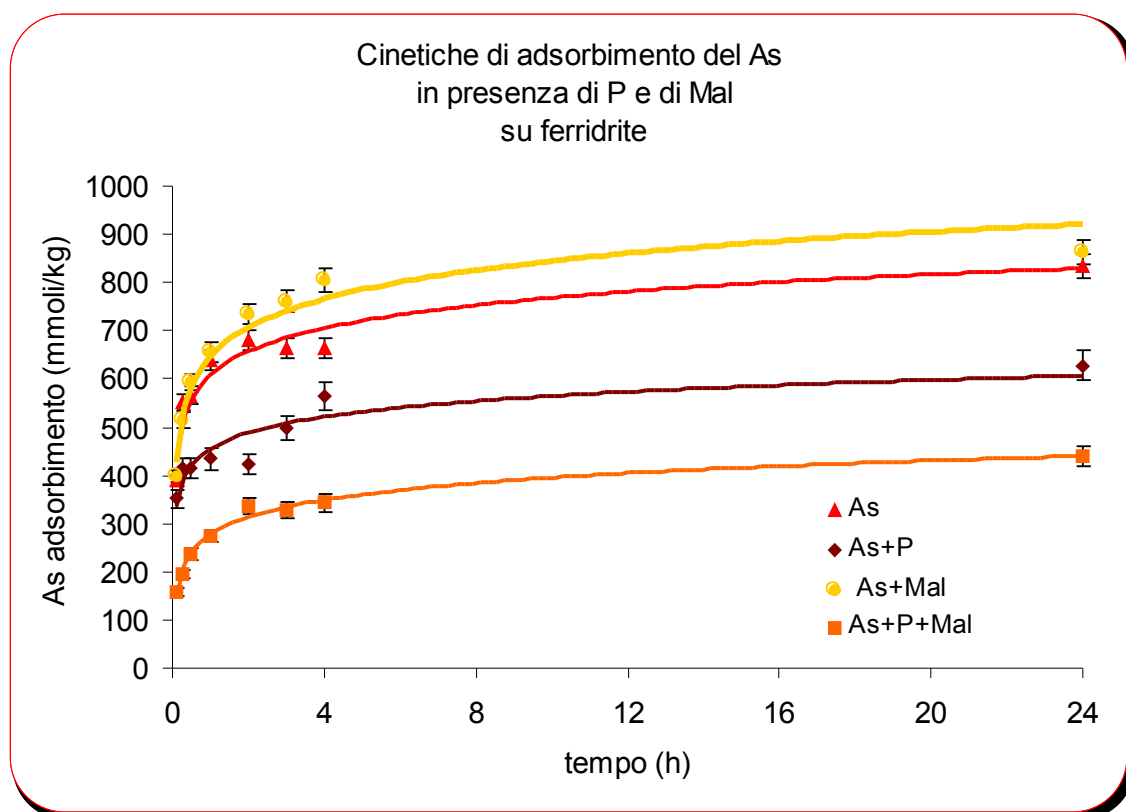


Figura 3.15: Cinetiche d'adsorbimento di As su ferridrite e $\text{Al}(\text{OH})_3$ in presenza di P e Mal

Invece, nel caso dell'adsorbimento dell'As in presenza di P e Mal su $\text{Al}(\text{OH})_3$ in cui entrambi gli anioni competitori determinano un rallentamento dell'adsorbimento del nostro inquinante, l'unione di tutti e due i competitori determina quasi l'azzeramento dell'adsorbimento dell'As. Infatti, la quantità di As adsorbita è trascurabile nelle prime 4h di contatto, solo dopo le 24h si registra un adsorbimento di poco inferiore al 20% e dopo un mese l'adsorbimento è ancora inferiore al 40% della quantità inizialmente aggiunta. Quindi è evidente che qualora si aggiungono contemporaneamente più anioni competitori (P e Mal nel nostro caso) si dà origine ad un sinergismo che determina un'abbattimento nell'adsorbimento dell'anione oggetto di studio, che risulta ulteriormente amplificato dalla bassa affinità dell'anione per un materiale adsorbente, che nel nostro caso è l' $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Sono state, inoltre, effettuate cinetiche in cui si valuta la competizione tra gli anioni in base all'ordine di aggiunta (Fig.3.3.15). Nella Figura 3.16 sono riportati solo i valori ottenuti dopo 24h di contatto. Ponendo l'attenzione sui sistemi trianionici (Mal+P+As e Mal bef P+As) si osserva una forte riduzione dell'adsorbimento dell'As quando il Mal viene aggiunto 24h prima degli altri anioni, passando da 440 mmoli di As adsorbite a 294, nel caso della ferridrite, e da 68 mmoli a 43 nel caso dell' $\text{Al}(\text{OH})_3$.

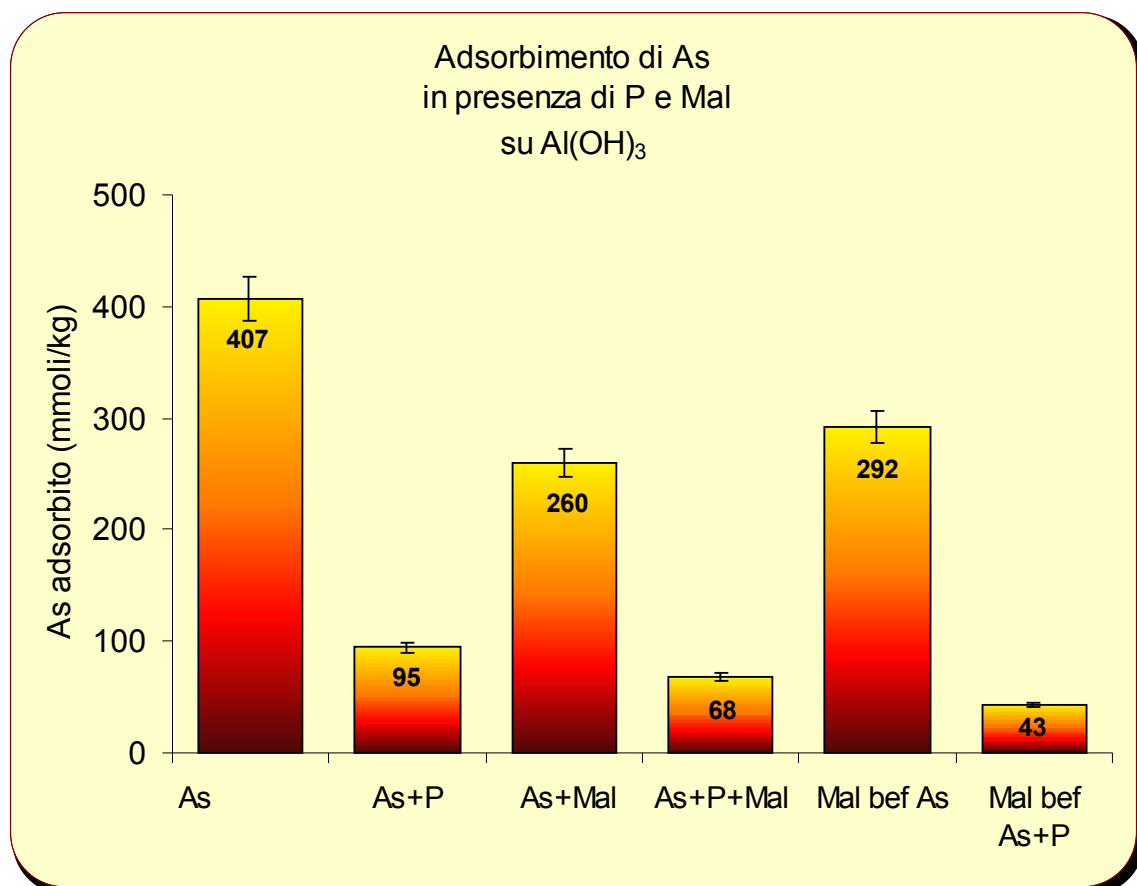
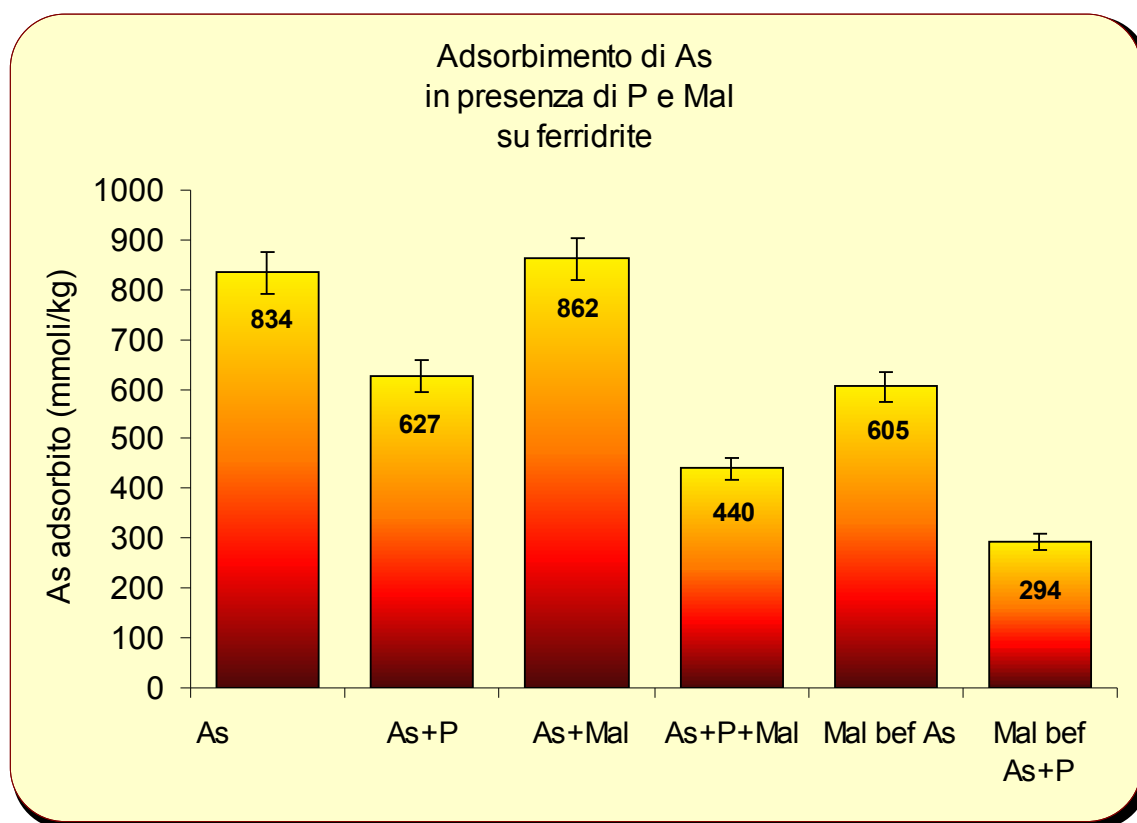


Figura 3.16: Adsorbimento di As su ferridrite e $\text{Al}(\text{OH})_3$ in presenza di P e Mal

3.4. CONCLUSIONI

Dai risultati ottenuti si evince che sia la ferridrite che l' $\text{Al}(\text{OH})_3$ sono adsorbenti con elevate capacità di fissare anioni, ma che la capacità d'adsorbimento dell'ossido di ferro è nettamente superiore a quello dell'ossido di alluminio. Inoltre, si evince che vi è un'adsorbimento preferenziale dell'As sulla ferridrite e del P sull' $\text{Al}(\text{OH})_3$.

La competizione di ioni arseniato e fosfato su ferridrite e $\text{Al}(\text{OH})_3$ è risultata, funzione del rapporto molare iniziale arseniato/fosfato, dell'ordine d'aggiunta e della natura e proprietà degli adsorbenti. In particolare, l'adsorbimento di arseniato su ferridrite e $\text{Al}(\text{OH})_3$ diminuisce con l'aumentare del rapporto molare iniziale P/As e quando il P viene aggiunto prima. Il fosfato inibisce l'adsorbimento dell'arseniato maggiormente sull'idrossido di alluminio che su quello di ferro.

Dagli esperimenti condotti, inoltre, appare evidente che gli ioni fosfato inibiscono l'adsorbimento dell'arseniato su entrambi gli ossidi molto più fortemente del malato.

Tuttavia è stato accertato che il malato inibisce l'adsorbimento dell'As meno sulla ferridrite che sull'ossido di alluminio, nonostante l'anione organico abbia un'affinità maggiore per il ferro che per l'alluminio.

L'andamento dell'adsorbimento dell'As nel tempo è influenzato dalla concentrazione dell'As, dalla presenza di ioni competitori, dal rapporto molare iniziale arseniato/ione competitore, dell'ordine d'aggiunta, della natura e le proprietà degli adsorbenti le superfici. Al crescere del "surface coverage" si assiste ad un incremento dell'adsorbimento di arseniato in quanto gli anioni As e P aggiunti in quantità basse (molto meno del 100% di "surface coverage") si legano prevalentemente sui siti di adsorbimento a più alta affinità e

vengono, pertanto, adsorbiti rapidamente. Aumentando la loro concentrazione, la cinetica rallenta poiché molti ioni devono occupare siti a più bassa affinità e soprattutto perché aumentando il numero di anioni adsorbiti, diventano sempre più negative le cariche di superficie degli adsorbenti (abbassamento del punto di carica zero, pzc) che rendono l'adsorbimento degli altri anioni sempre più difficile.

La presenza del malato non determina nessuna sensibile variazione nella cinetica dell'adsorbimento dell'As su ferridrite, mentre, la presenza di P ne provoca un sensibile rallentamento. Su $\text{Al}(\text{OH})_3$ l'adsorbimento dell'As in presenza di P o Mal subisce un notevole rallentamento.

4.

Natura e reattività
degli ossidi di ferro
ottenuti cooprecipitando
Fe e As

4.1. SCOPO

Molti studi hanno dimostrato che l'arsenico sia in forma ossidata (arseniato) che in forma ridotta (arsenito) interagisce con ossidi di ferro, alluminio, e manganese non cristallini o cristallini e con allofani formando forti legami di coordinazioni con i gruppi $-OH_2$ e $-OH$ presenti sulle superfici esterne.

Gli ioni arseniato possono essere desorbiti da altri anioni presenti nella soluzione del suolo o aggiunti come fertilizzanti (fosfati) nelle comuni pratiche agricole. L'esatta entità del desorbimento di arseniato da parte dei fosfati o di altri leganti organici ed inorganici del suolo che presentano elevata affinità per le superfici dei minerali a carica variabile, non è ben nota. Alcuni ricercatori hanno dimostrato, ad esempio, che il fosfato rimuove quasi completamente l'arseniato presente in suoli inquinati, mentre altri asseriscono che il desorbimento è solo parziale. Infatti molti fattori sembrano concorrere nei processi di adsorbimento/desorbimento dell'arseniato, quale il pH dell'ambiente, la quantità di arseniato adsorbito ("surface coverage"), il tempo di contatto dell'arseniato sulle superfici, il rapporto molare iniziale fosfato (legante)/arseniato.

Negli ambienti naturali l'arsenico può non soltanto essere adsorbito sulle superfici esterne dei componenti del suolo, ma può essere coprecipitato con ioni Al, Fe e/o Mn. La mobilità dell'arsenico coprecipitato può essere molto diversa da quella dell'arsenico adsorbito. Tuttavia, fino ad oggi, nessuna ricerca è stata condotta su tale argomento. Inoltre, l'arseniato coprecipitato con Al, Fe e/o Mn (come altri anioni inorganici ed organici) potrebbe influenzare le reazioni idrolitiche di questi metalli con formazione di ossidi ed ossidrossidi diversi e di diversa cristallinità.

La trasformazione nel tempo di ossidi di ferro da forme non cristalline a forme cristalline potrebbe facilitare la rimozione di ioni arseniato inizialmente presenti all'interno dei precipitati e il successivo parziale adsorbimento di questi ioni sulle superfici esterne. In tal caso il desorbimento di arsenico da parte del fosfato potrebbe essere favorito.

L'adsorbimento di arsenico su ossidi di Fe, Al, e/o Mn è una tecnica molto usata per il disinquinamento di acque inquinate da tale elemento. Tuttavia la coprecipitazione di As con Fe, Al, e/o Mn potrebbe essere utilizzata per rimuovere metalli pesanti in maniera ancor più selettiva e renderli meno mobili e biodisponibili.

Per tanto, ci siamo proposti di studiare la natura, le proprietà chimico-fisiche e la reattività nei confronti del fosfato di precipitati di ferro ottenuti in seguito a coprecipitazione di soluzioni di Fe e di As, ponendo attenzione sulle proprietà di ematiti sintetizzate in presenza di arseniato a pH 4.0, a diversi rapporti molari iniziali As/Fe (R da 0 a 0.1) e tenuti 10 giorni a 100°C e sulla natura e reattività degli ossidi di ferro ottenuti a pH 4.0, 7.0 e 10.0, a R pari a 0, 0.01, 0.10 e invecchiati 1 e 7 mesi a 50°C.

4.2. MATERIALI E METODI

4.2.1. Preparazione dei campioni

4.2.1.1. Preparazione dell'ematite

Sono state preparate undici ferridriti aggiungendo KOH 1M fino a pH 4.0 ad una velocità di $1\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ a 200mL di soluzioni 0,1 M di $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ che contenevano opportune quantità di $\text{Na}_2\text{HAsO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Le quantità di $\text{Na}_2\text{HAsO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ sono state aggiunte in modo tale che i rapporti molari iniziali As/Fe variassero nell' intervallo 0-10%.

Le sospensioni di ferridrite così ottenute sono state centrifugate e, dopo aver rimosso parte del surnatante, sono state portate ad un volume pari a 100 mL. Quindi, si è aggiunto $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ solido e acqua fino ad ottenere una concentrazione di Mg 2M. Questo si è effettuato al fine di evitare la formazione di goethite (Colombo, 1993). Riportato il pH a un valore pari a 4, si sono poste le sospensioni in bottiglie di vetro Pirex e si sono collocate in stufa a 100°C per 10 giorni. Allo scadere del tempo d'incubazione, i campioni sono stati centrifugati ed il precipitato è stato lavato una volta (due per i campioni ricchi di As) con HNO_3 0.5M fino a dissolvere la ferridrite residua, due volte con KNO_3 0.1M a pH 3 e due volte con KOH 0.1M- KNO_3 0.5M per estrarre l'arsenico adsorbito sulla superficie dell'ematite. La sospensione, infine, è stata portata a pH 7.2 - 7.4 (il pH di massima flocculazione), lavata quattro volte con acqua demonizzata e poi suddivisa in due aliquote delle quali, una è stata conservata tal quale, l'altra è stata dializzata e liofilizzata.

4.2.1.2. Preparazione dei complessi Fe-As

Sono stati preparati tre campioni Fe-As con rapporti molari iniziali As/Fe pari a 0, 0,01 e 0,1 aggiungendo NaOH 0.5 M fino a pH 4.0, 7.0 e 10.0 ad una velocità di $2\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ a soluzioni 0,05 M di

$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ che conteneva $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ nei rapporti predefiniti usando un titolatore Potentiograph E 536 Metrom Herisau- Metrohm 655 Dosimat.

Le sospensioni sono state portate ad un volume finale di 1 litro.

Aliquote di tali campioni (circa 500 ml), invecchiate 1 o 7 mesi a 50°C sono state centrifugate, lavate, dializzate e liofilizzate.

I campioni così ottenuti sono stati amminutati con mortaio d'agata e poi setacciati a 0,315 mm.

4.2.2. Analisi chimiche

4.2.2.1. Dissoluzione selettiva

4.2.2.1.1. Determinazione di Fe e As in ossalato di ammonio acido

La determinazione del ferro a scarso ordine cristallino è stata effettuata per estrazione con ossalato di ammonio acido.

A 1 mL di soluzione dei campioni di ematite e a 10 mg dei precipiti ferrosi è stata aggiunta una soluzione di ossalato a pH 3.0, composta da ossalato ammonico $[(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ ed acido ossalico ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$), per un volume finale pari a 10 mL. Dopo 4 ore di agitazione al buio, per evitare la fotoriduzione del ferro, i campioni sono stati centrifugati a 3000 giri per 15 minuti e poi filtrati. Il ferro dei campioni ottenuti a pH 4.0, a diversi rapporti molari iniziali As/Fe (0.00-0.1) e tenuti 10 giorni a 100°C , è stato determinato mediante il metodo colorimetrico dell'ortofenantrolina descritto da Olson e Ellis (1982), invece l'As liberatosi è stato determinato con quello del blu di molibdeno descritto da Murphy e Riley (1962). Il ferro dei campioni, ottenuti a pH 4.0, 7.0 e 10.0, a R pari a 0, 0.01, 0.10 e invecchiati 1e 7 mesi a 50°C , è stato determinato mediante spettrofotometria in assorbimento atomico con apparecchio Perkin-Elmer Analyst 700 previa diluizione del surnatante.

4.2.2.1.2. Determinazione Fe e As in acido cloridrico

La determinazione del ferro totale è stata effettuata mediante dissoluzione con acido cloridrico.

A 1 mL di sospensione dei campioni, ottenuti a pH 4.0, a diversi rapporti molari iniziali As/Fe (0-0.1) e tenuti 10 giorni a 100°C, è stato aggiunto 1 mL di HCl 11M e quindi H₂O deionizzata fino ad ottenere un volume di 10 mL. Il ferro è stato determinato mediante il metodo colorimetrico dell'ortofenantrolina descritto da Olson e Ellis (1982), mentre l'As è stato determinato seguendo la metodica del blu di molibdeno descritto da Murphy e Riley (1962).

A 10 mg di ciascuno dei campioni, ottenuti a pH 4.0, 7.0 e 10.0, a R pari a 0, 0.01, 0.10 e invecchiati 1 e 7 mesi a 50°C, sono stati aggiunti 1 mL di una soluzione 6 M di acido cloridrico e 9 mL di H₂O deionizzata. Le sospensioni, tenute a reagire per 24 ore a 20°C, sono state centrifugate per 15 minuti a 3000 giri. Il ferro solubilizzato è stato determinato all'assorbimento atomico con apparecchio Perkin-Elmer AAnalyst 700 dopo aver diluito il surnatante ottenuto.

4.2.2.2. Area superficiale

La determinazione dell'area superficiale degli ossidi è stata effettuata secondo la metodica di Quirk (1955). I campioni sono stati equilibrati prima in essiccatore su P₂O₅ fino ad ottenere peso costante (WA), riequilibrati in un essiccatore su una soluzione di acetato di NH₄ saturo con umidità costante al 20% e pesati (WB).

La quantità di H₂O adsorbita è stata determinata per differenza di peso (WB-WA). L'area superficiale è stata calcolata assumendo che $2.78 \cdot 10^{-4}$ g di acqua formano uno strato monomolecolare su un campione di un metro quadrato.

La formula utilizzata per la determinazione è stata:

$$A = (WB-WA) * 3,6 * 1000 / 0,2$$

dove:

A = area superficiale espressa in m^2g^{-1}

WB = peso dei campioni dopo riequilibratura su una soluzione di acetato di NH_4 espresso in grammi al 20% di umidità relativa

WA = peso dei campioni dopo disidratazione su P_2O_5 espresso in grammi

3,6 = superficie espressa in m^2 di 1 mg di H_2O adsorbita sul campione

0,2 = peso dei campioni espresso in grammi

4.2.3 Analisi strumentali

4.2.3.1. Microscopia elettronica a trasmissione (TEM) e Microscopia elettronica a forza atomica (AFM)

Il TEM permette l'osservazione di campioni in un intervallo che va da 15 a 50.000 ingrandimenti e le immagini ricavate hanno un potere di risoluzione dipendente dal tipo di campione e dal voltaggio applicato. In questo caso è stato utilizzato un microscopio elettronico a trasmissione JEOL JEM-200 CX che opera a 120 KV. L'impiego di tale apparecchiatura richiede un adeguato metodo per la preparazione di campioni. Essi infatti vengono comunemente osservati sospesi fra le maglie di un retino sopra una sottilissima membrana di sostanze costituite da atomi a basso peso atomico come collodio, carbone o materiale plastico polivinilico. I campioni sono stati preventivamente dispersi in acqua deionizzata per trattamento ultrasonico. Esperimenti precedenti hanno dimostrato

che si ottiene una migliore dispersione utilizzando l'acqua che alcool o acetone come mezzi disperdenti.

Per le indagini di microscopia di forza atomica (AFM) si è utilizzato il Nanoscope III Digital Instruments.

La preparazione del campione è molto importante nelle misure con la AFM. Per tale motivo il campione deve essere ben disperso in modo che le particelle siano ben distanziate per ottenere una buona risoluzione orizzontale e verticale delle superfici. Poiché le misure di spessore prendono come riferimento la superficie del portacampione è indispensabile che questo sia perfettamente piana. A tale scopo viene utilizzata la superficie della mica che è perfettamente orizzontale ed è molto regolare.

4.2.3.2. Diffrazione ai Raggi X

Gli ossidi di ferro, ottenuti coprecipitando soluzioni di ferro e arsenico (R pari a 0, 0.01 e 0.10) a pH 4.0, 7.0 e 10.0, e invecchiati 1 e 7 mesi a 50°C, sono stati pressati in un mortaio di agata fino a consistenza pulverolenta e poi posizionati manualmente, facendo pressione con un vetrino, nell'incavo di una lastrina di vetro. Questa tecnica provoca un orientamento "random" dei singoli cristalli. In questo studio le analisi sono state effettuate usando un diffrattometro Rigaku Geigerflex D/max IIC con radiazione Co-K α generata a 40KV e 30mA con una velocità di scansione di 1°2 θ min⁻¹. I diffrattogrammi sono il risultato della somma di 8 scansioni.

I campioni di ematite sono stati pressati in un mortaio di agata fino a consistenza pulverolenta e poi posizionati in un porta campioni di alluminio, facendo una lieve pressione con pistoncino su un foglietto di carta fino ad ottenere una superficie omogenea. In questo studio le analisi sono state effettuate usando un

diffrattometro Siemens D5000 con radiazione Co-K α generata a 40KV e 25mA con una velocità di scansione di 0.05° 2 θ *10sec⁻¹

4.2.3.3. Analisi all'infrarossi (IR)

Le analisi all'infrarosso sono state eseguite su 20 mg di ciascun campione preventivamente essiccato in stufa a 105°C per 24 ore in modo da essere privi di acqua adsorbita e pesato con bilancia analitica. Successivamente i campioni sono stati stemperati in alcool isopropilico in un mortaio di agata e poi mescolati con 200 mg di bromuro di potassio.

Le sostanze così ottenute sono state poste nuovamente in stufa per 2-3 ore a 105°C e successivamente introdotte in una pressa aspirante.

Dopo essere state per 10 minuti sotto vuoto (25 mm di Hg) le sostanze sono state sottoposte a pressione di 10 atmosfere in modo da ottenere dischetti ben compattati ed omogenei.

I dischetti sono stati utilizzati con un apparecchio Perkin-Elmer Model FTIR 1720.

4.2.4. Adsorbimento di P e desorbimento di As su e da ossidi di ferro coprecipitati con As.

Su tutti i campioni oggetto di studio, sono state condotte isoterme di adsorbimento di ioni fosfato.

Le isoterme di adsorbimento sono state realizzate aggiungendo a 10 mg degli ossidi di Fe (rapporti molari iniziali As/Fe pari a 0, 0,01 e 0,1) previamente tenuti in stufa a 105°C per un'ora, quantità crescenti di ioni fosfato, a pH costante pari a 6.0

Le sospensioni (20 ml in KCl 0,02 M), dopo 24 ore di agitazione su piastra magnetica sono state centrifugate a 10.000 giri/min per

15 minuti, e quindi filtrate con filtri Millex GS, Millipore (Bedford, U.S.A.).

Le quantità di fosfato adsorbite sono state calcolate per differenza tra le concentrazioni inizialmente aggiunte ai campioni e le concentrazioni rilevate nei surnatanti, determinate per cromatografia ionica (cromatografo Dionex DX-120).

Analogamente si sono effettuate prove di desorbimento di ioni arseniato da parte di ioni fosfato, somministrando a 10 mg degli ossidi Fe (rapporti molari iniziali As/Fe pari 0,01 e 0,1) tenuti in stufa a 105°C per un'ora, quantità crescenti di ioni fosfato, a pH costante pari a 6,0.

Le sospensioni (20 ml in KCl 0,05 M), dopo 24 ore di agitazione su piastra magnetica sono state centrifugate a 10.000 giri/min per 15 minuti, e quindi filtrate con filtri Millex GS, Millipore (Bedford, U.S.A.).

Le quantità di ioni arseniato desorbite sono state determinate per cromatografia ionica (cromatografo Dionex DX-120).

4.3. RISULTATI E DISCUSSIONE

Per semplicità, questo capitolo sarà esposto separandolo in due sotto parti, una prima in cui si prendono in esame i dati relativi ai campioni preparati a pH 4.0, a rapporto molare iniziale (As/Fe) variabile da 0 a 0.10 e tenuti a 100°C per 10 giorni (Proprietà di ematiti sintetizzate in presenza di arseniato), ricerca svolta presso il prof. José Torrent Castellet, del Departamento de Ciencias y Recursos Agrícolas y Forestales, Escuela Técnica Superior de Ingenieros Agrónomos y de Montes, Universidad de Córdoba (Spagna). Nella seconda parte sono stati trattati i dati relativi ai campioni sintetizzati a pH 4.0, 7.0 e 10.0, a rapporto molare iniziale (As/Fe) pari a 0.00, 0.01 e 0.10 e tenuti a 50°C per 1 e 7 mesi (Influenza dell'arseniato sulla natura e reattività degli ossidi di ferro)

4.3.1. Proprietà di ematiti sintetizzate in presenza di arseniato

4.3.1.1. Effetto dell'As sulla cristallizzazione della ferridrite

I campioni di ematiti sintetizzati mediante coprecipitazione di As e Fe hanno mostrato, all'analisi diffrattometrica ai raggi X ed all'infrarosso, presenza sia di materiali cristallini che a scarso ordine cristallino. Infatti, oltre ai tipici picchi dell'ematite (0.270, 0.252, 0.221 nm), sono presenti picchi e bande slargate rispettivamente a 0.254, 0.225, 0.198, 0.148 nm e a circa 3327, 490 cm⁻¹ che indicano presenza di ossidi di ferro a scarso ordine cristallino (ferridrite) (diffrattometria ai raggi X ed all'infrarosso non riportati). La formazione di ferridrite è aumentata costantemente all'aumentare dell'arseniato coprecipitato con il ferro.

La relazione Fe estraibile con ossalato e Fe totale (Fe_o/Fe_t) si utilizza generalmente per valutare la quantità di composti poco cristallini, che hanno ampia area specifica dovuta all'estrema

riduzione delle particelle, come per esempio la ferridrite, in un miscuglio di ossidi di ferro.

La Figura 4.1 mostra che il rapporto Fe_o/Fe_t dei prodotti finali dipende dal rapporto As/Fe iniziale. Maggiore è la percentuale di As coprecipitato con il ferro, più elevata è la quantità di ferro estraibile in ossalato. Ciò sta ad indicare che la presenza di As inibisce o rallenta tremendamente la trasformazione della ferridrite in ematite.

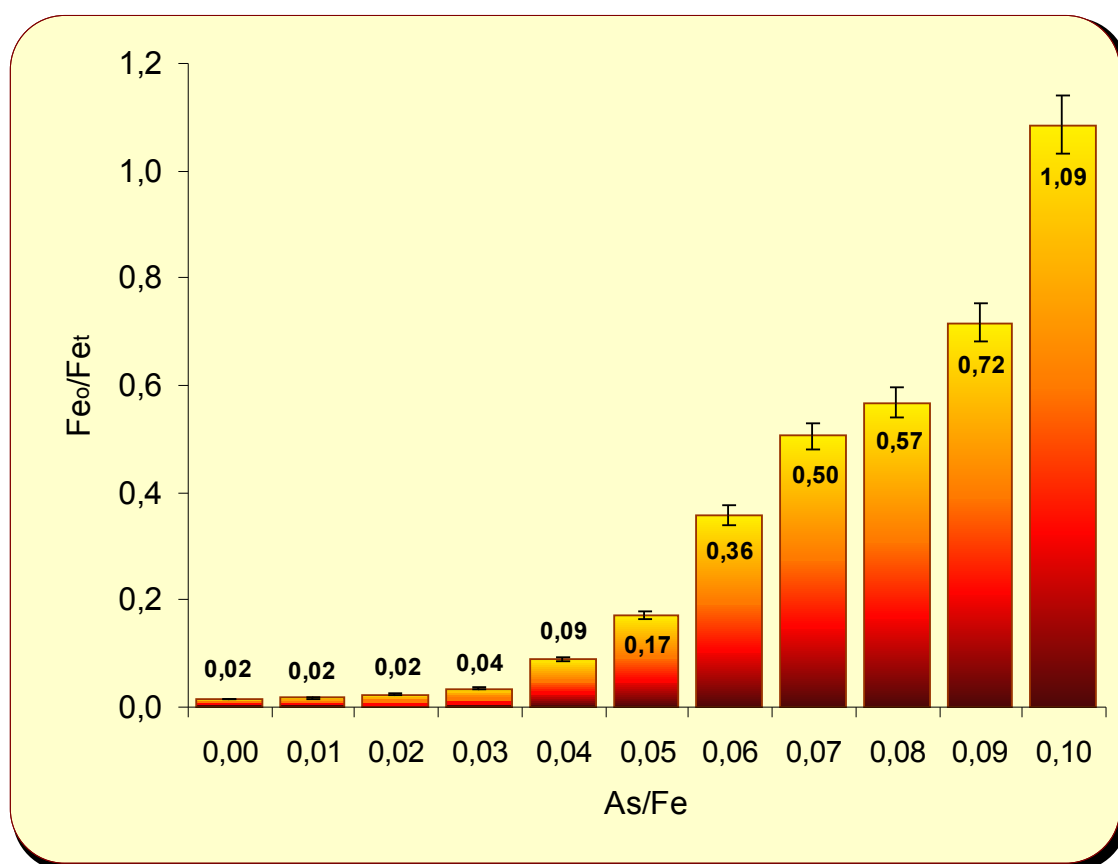


Figura 4.1: Rapporto Fe_o/Fe_{tot} dei precipitati ottenuti a rapporti As/Fe molari iniziale diversi.

Il periodo d'invecchiamento dei campioni (10 giorni a 100°C) è risultato sufficiente per completare la trasformazione della ferridrite in ematite in assenza o in presenza di bassissime concentrazioni di arseniato (1-3%). Infatti, il rapporto finale Fe_o/Fe_t è inferiore a 0,05 nei campioni con concentrazione di As iniziale minore del 3%. All'aumentare della quantità di As aggiunto, il grado di trasformazione della ferridrite a prodotti altamente cristallini, diminuisce. La percentuale di ferro presente in precipitati a scarso ordine cristallino aumenta dal 17% ($Fe_o/Fe_t=0.17$), nel campione preparato ad $As/Fe= 0.05$, fino al 72% e 100% nei campioni ottenuti nei rapporti molari As/Fe pari a 0.09 e 0.10.

4.3.1.2. Composizione chimica delle ematiti di sintesi

Nella serie di campioni di ematiti, ottenuti dopo preventiva solubilizzazione della ferridrite con ossalato a pH 3.0, si nota che il rapporto As/Fe dell'ematite è molto più basso del rapporto As/Fe della soluzione iniziale (Fig 4.2), essendo il rapporto finale pari a circa un quarto di quello iniziale.

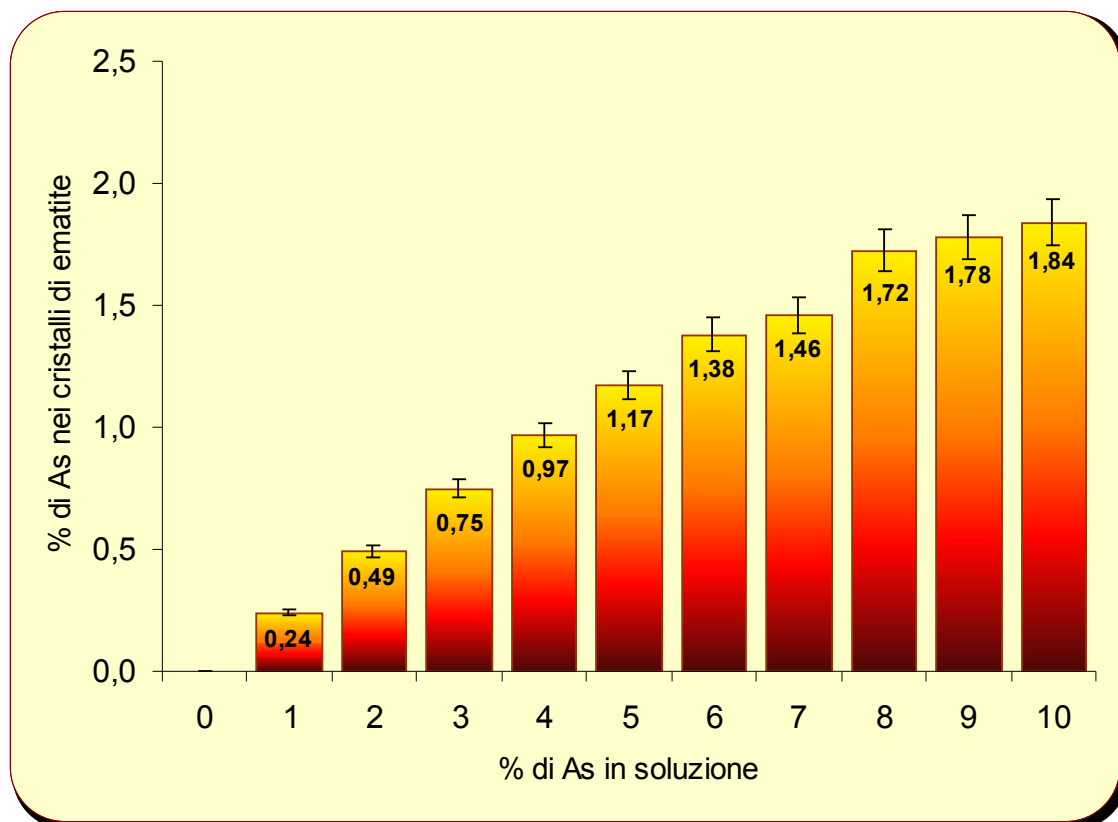


Figura 4.2: Relazione tra la quantità (%) di As nella soluzione iniziale e la quantità dell'elemento nei cristalli di ematite

Questo sta ad indicare che mediamente solo un quarto dell'As della soluzione iniziale è coprecipitato nell'ematiti finali. Gran parte è evidentemente presente nel materiale a scarso ordine cristallini. Inoltre, la frazione di As adsorbita sulle superfici esterne dei cristalli di ematite sono state eliminate trattando i medesimi con KOH 0.1M. E' noto, infatti, che a pH molto elevati l'arseniato può adsorbirsi sulle superfici dei minerali a carica variabile solo in quantità estremamente basse. Con il termine As incluso sarà indicato quindi l'arsenico non estraibile con soluzioni alcaline e, in gran parte, incorporato nell'ematite.

4.3.1.3. *Proprietà di superficie e morfologia delle ematiti.*

Le micrografie al T.E.M. (Fig 4.3) mostrano un cambio graduale della morfologia delle particelle di ematite in funzione del contenuto di As.

Infatti, come si osserva dalla Figura 4.3. si passa da una forma tondeggiante-romboedrica dei cristalli del campione $\text{As/Fe}=0$ ad una ovoidale in quelli del campione $\text{As/Fe}=0.01$, per avere cristalli ellipsoidali nei campioni ad $\text{As/Fe}=0.03$ e 0.05 . Quest'ultimi due campioni si differenziano per la lunghezza dei cristalli, più lunghi nel campione $\text{As/Fe}=0.05$. Con l'aumentare della quantità di arsenico che ha partecipato alla sintesi dell'ematite, la morfologia dei cristalli rimane invariata (immagini non riportate) conservando la forma ellipsoideale, ma proporzionalmente a tale aumento si riduce la lunghezza dei cristalli.

Le immagini al microscopio a forza atomica (Fig.4.4) ci permettono di osservare alcuni particolari della superficie dei cristalli dei campioni oggetto di studio.

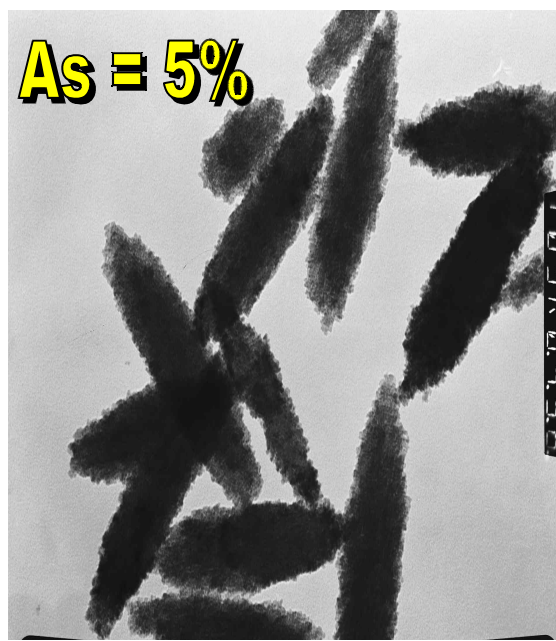
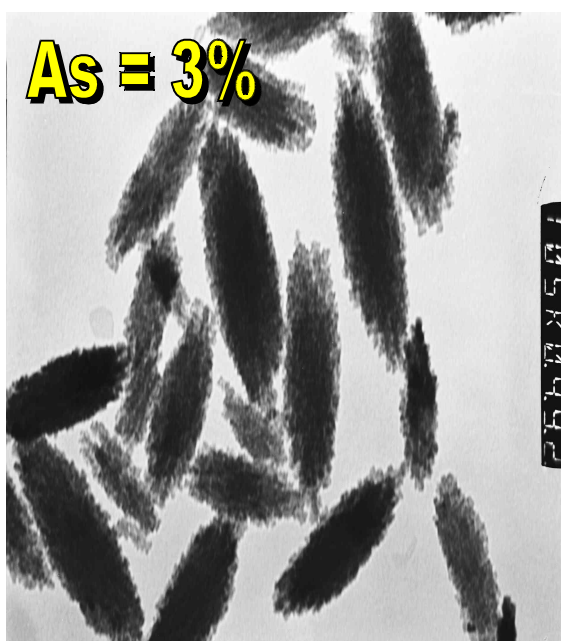
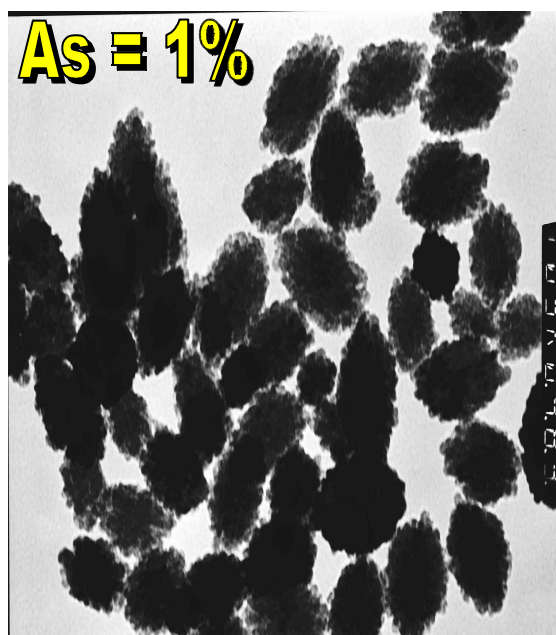
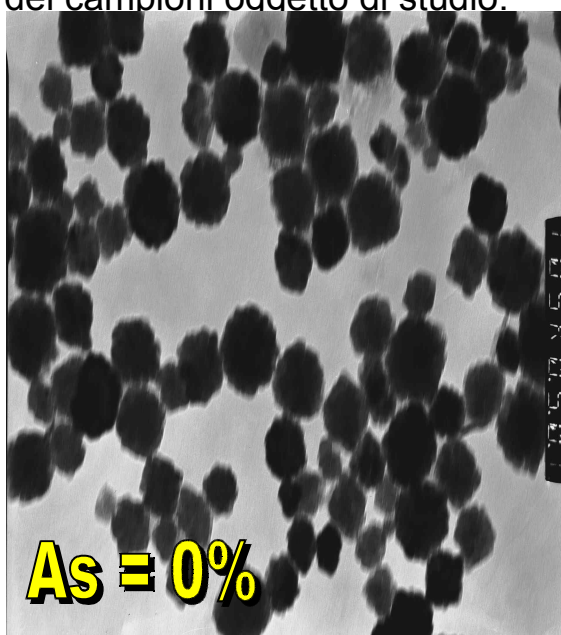


Figura 4.3: Immagini di microscopia elettronica a trasmissione (T.E.M.) di ematiti preparate a pH 4.0 in presenza di quantità diverse di arseniato.

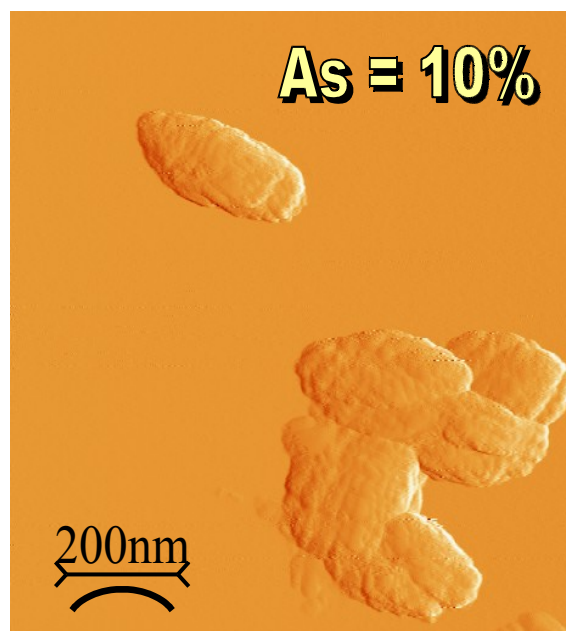
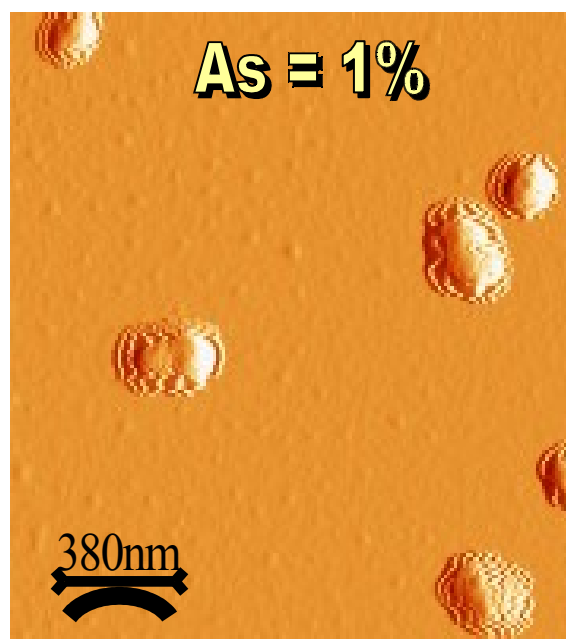
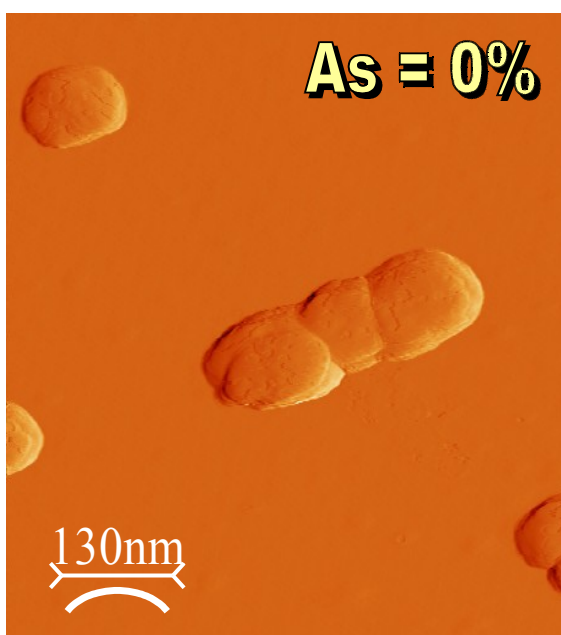


Figura 4.4: Immagini di microscopia a forza atomica (F.A.M.) dell'ematite sintetizzate in presenza di quantità (%) crescenti di As.

4.3.2. Influenza dell'arseniato sulla natura e reattività degli ossidi di ferro invecchiati a 50°C

4.3.2.1 Natura dei precipitati del ferro.

4.3.2.1.1 Analisi diffrattometrica ai raggi X e all'infrarosso

I campioni sintetizzati a pH 4.0 in assenza di arseniato (rapporto molare iniziale As/Fe ($R = 0$)) hanno mostrato all'analisi

diffattometrica ai raggi X ed all'infrarosso presenza di materiali cristallini, mentre quelli preparati in presenza di arseniato ($R = 0.01$ e 0.10) hanno mostrato presenza di materiali non cristallini o a scarso ordine cristallino. Il diffrattogramma del campione ad $R=0$ presenta picchi netti a circa 0.419 , 0.269 , 0.244 nm che sono attribuibili alla formazione di goethite. Tale dato è confermato anche dall'analisi all'infrarosso (Fig.4.5 e 4.6) in cui si notano i picchi caratteristici della goethite a 899 e 809 cm^{-1} .

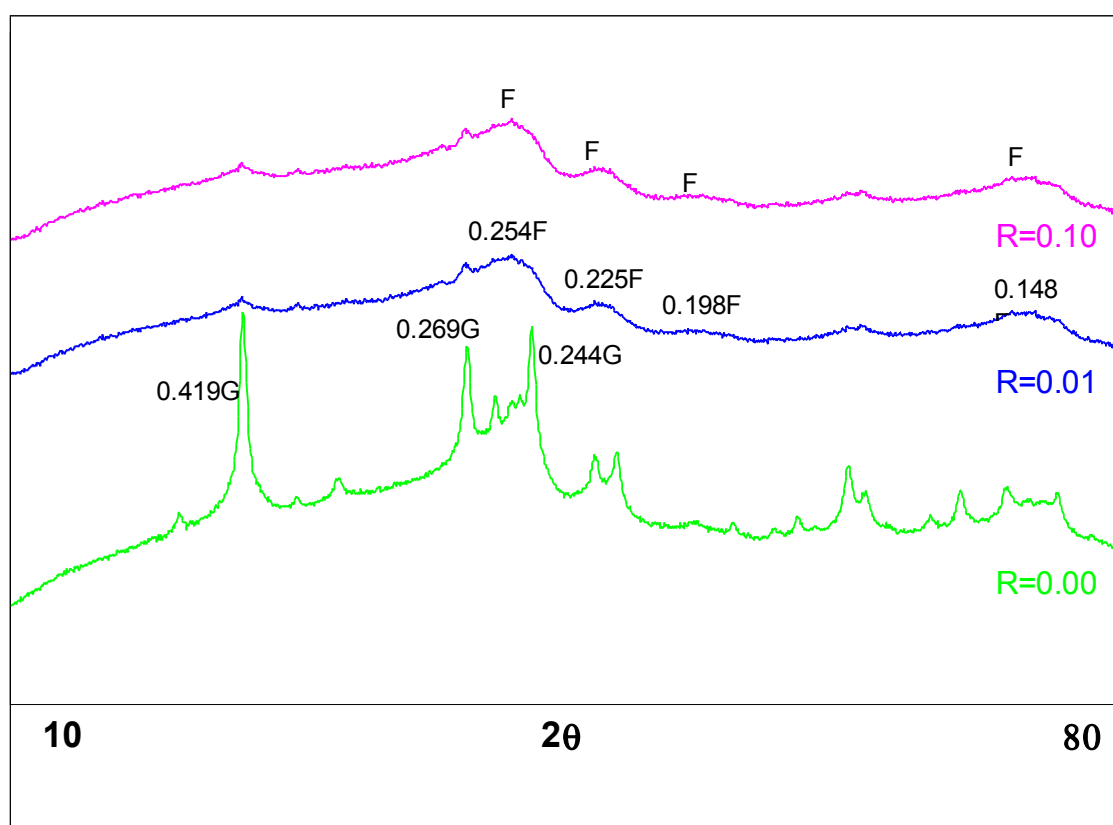


Figura 4.5: Diffrattogrammi ai RX dei campioni preparati a pH 4.0 a rapporto molare iniziale As/Fe pari a 0, 0.01 e 0.10 dopo un mese d'invecchiamento 50°C – G ed F indicano rispettivamente goethite e ferriidrite - .

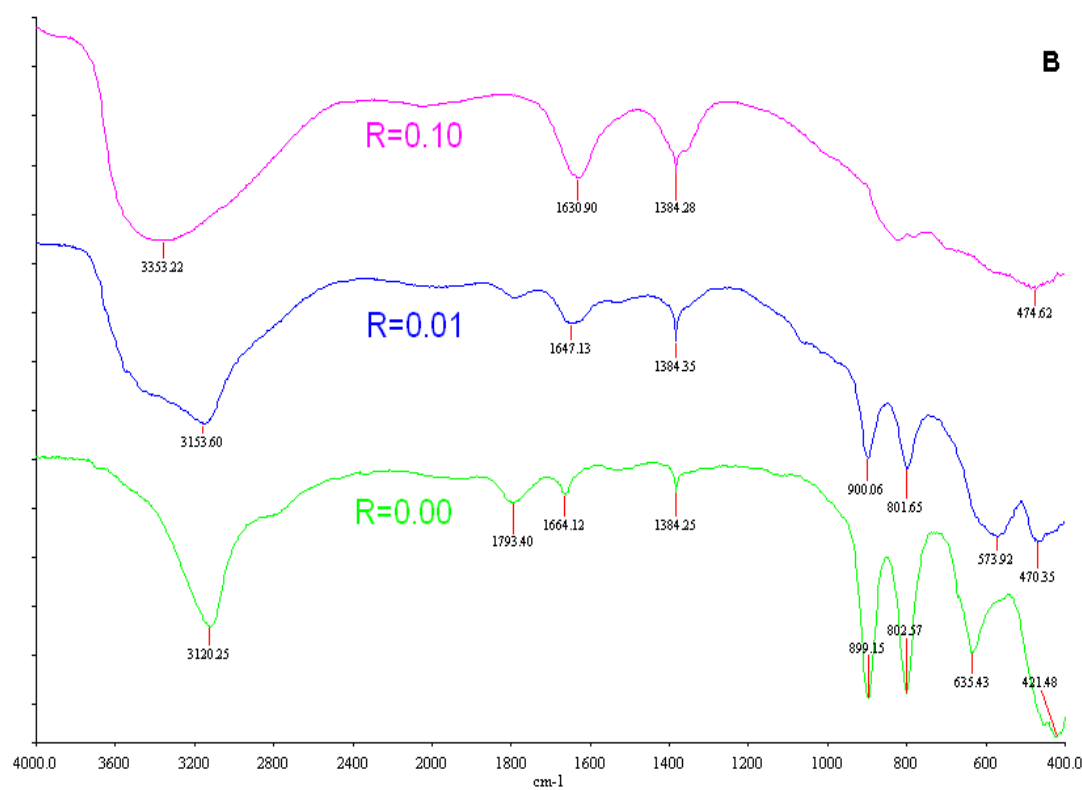
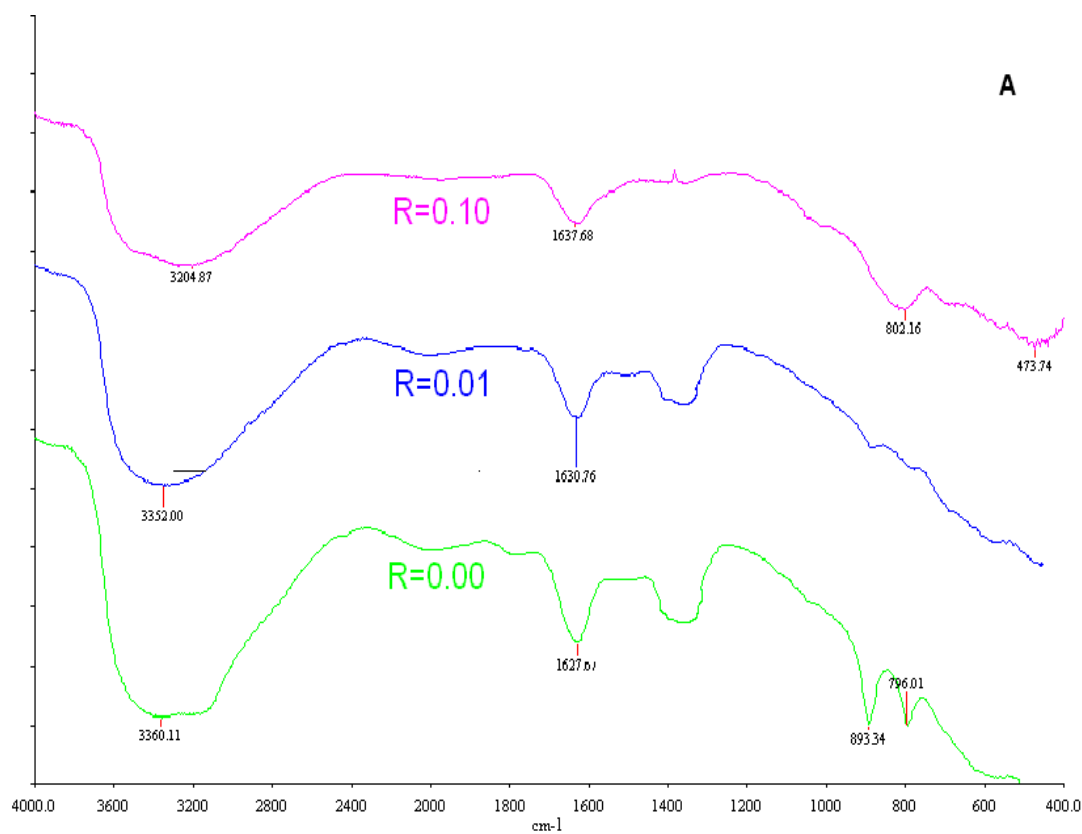


Figura 4.6: Spettri IR dei campioni preparati a pH 4.0 a rapporto molare iniziale As/Fe pari a 0, 0.01 e 0.10 dopo un mese (A) e sette mesi (B) d'invecchiamento a 50°C.

Il campione ad $R=0.01$, dopo un mese d'invecchiamento a 50°C , presenta ai raggi X e all'IR picchi e bande slargate rispettivamente a 0.254, 0.225, 0.198, 0.148 nm e a circa 3327, 490 cm^{-1} che indicano presenza di ossidi di ferro a scarso ordine cristallino (ferridrite). Dopo 7 mesi a 50°C il precipitato presenta, oltre ai tipici picchi della ferridrite, anche picchi a 0.270, 0.252, 0.221 nm caratteristici dell'ematite (dati non riportati).

Il campione ad $R=0.10$ ha mostrato sia dopo un 1 che dopo 7 mesi di invecchiamento la sola presenza di ferridrite.

Il materiale sintetizzato a pH 7.0 in assenza di arsenico ($R=0$), ha mostrato formazione di goethite ed ematite in tracce già dopo un mese d'invecchiamento (Fig. 4.7 e 4.8). I picchi a 0.419, 0.269, 0.244nm caratteristici della goethite sono diventati sempre più intensi con l'invecchiamento (dati non riportati).

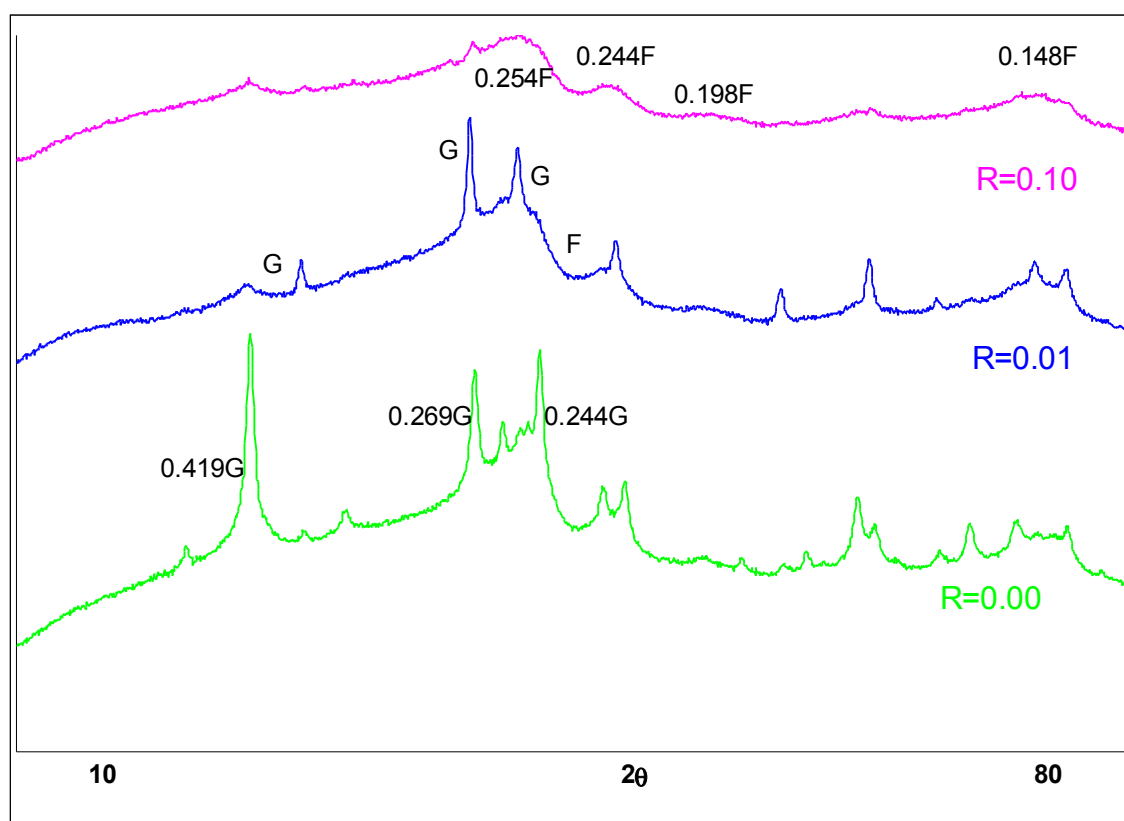


Figura 4.7: Diffrattogrammi ai RX dei campioni preparati a pH 7.0 a rapporto molare iniziale As/Fe pari a 0, 0.01 e 0.10 dopo un mese d'invecchiamento a 50°C - G ed F indicano rispettivamente goethite e ferridrite - .

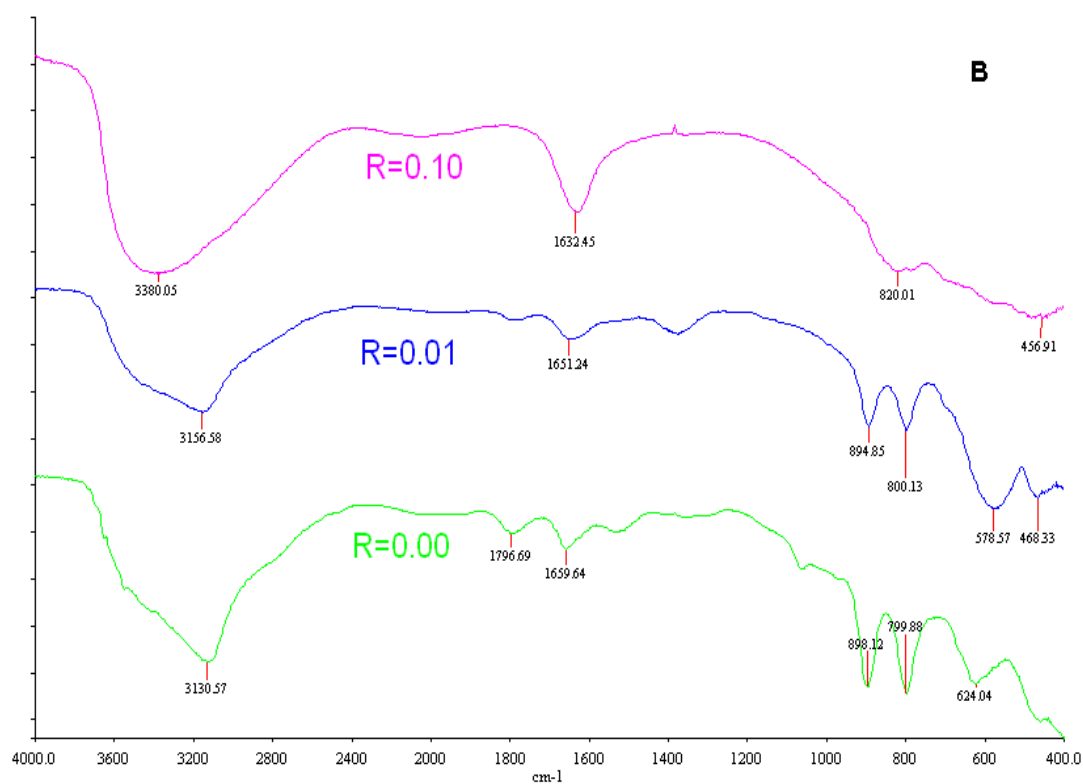


Figura 4.8: Spettri IR dei campioni preparati a pH 7.0 a rapporto molare iniziale As/Fe pari a 0, 0.01 e 0.10 dopo un mese (A) e sette mesi (B) d'invecchiamento a 50°C.

Le analisi all'infrarosso confermano sia presenza di goetite che la sua maggiore cristallizzazione all'aumentare del tempo d'invecchiamento.

La presenza di arsenico ($R=0.01$) non ha impedito la formazione di cristalli di ossido di ferro. Tuttavia, nel campione invecchiato un mese appare evidente la presenza di quantità elevate di materiale a scarso ordine cristallino e la presenza di materiale cristallino che alle indagini ai RX e all'IR risulta essere costituito da goethite e da ematite (Fig.4.7).

Dopo 7 mesi gli ossidi di ferro mostrano maggiore cristallinità anche se i loro picchi appaiono leggermente meno definiti di quelli del campione ottenuto ad $R=0$ (dati non mostrati)

Il campione a $R=0.10$ ha mostrato presenza di ferridrite sia nei campioni invecchiati un mese che in quelli invecchiati 7 mesi (Fig. 4.7 e 4.8)

Nel campione sintetizzato a pH 10.0 in assenza di arsenico si è ottenuta formazione di ematite e goethite ben cristallizzate già dopo 1 mese, come appare evidente dai forti picchi a 0.270, 0.252, 0.221 nm caratteristici dell'ematite e picchi a 0.419, 0.269, 0.244 nm caratteristici della goethite (Fig 4.9); anche gli IR confermano presenza di ematite e di goethite (Fig. 4.10).

I diffrattogrammi e gli spettri dei campioni preparati in presenza di basse concentrazioni di arsenico ($R=0.01$) mostrano chiaramente formazione di ematite già dopo un mese di invecchiamento.

Come ai pH precedenti (4.0 e 7.0) a rapporto $As/Fe = 0.10$ è stata inibita la cristallizzazione di goethite ed ematite e si è formata ferridrite.

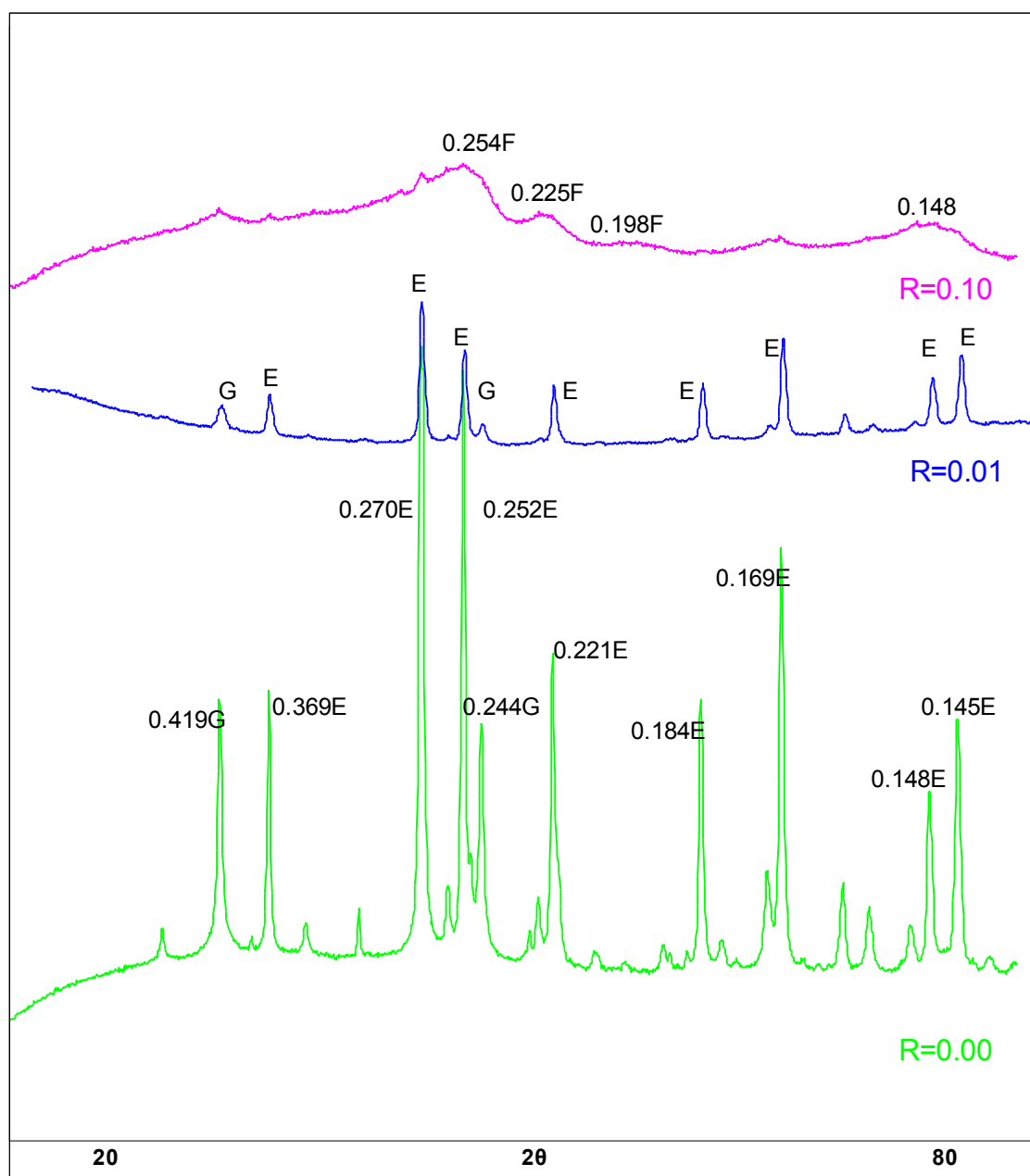


Figura 4.9: Diffrattogrammi ai RX dei campioni preparati a pH 10.0 a rapporto molare iniziale As/Fe pari a 0, 0.01 e 0.10 dopo un mese d'invecchiamento a 50°C– G, E ed F indicano rispettivamente goethite, ematite e ferriidrite -.

Tali risultati confermano che anche a pH molto elevati, dove i processi di idrolisi che portano alla formazione di cristalli di ematite e/o goethite sono molto accelerati, la presenza di concentrazioni relativamente non elevate di arseniato ($R=0.1$) porta a completa inibizione di ossidi cristallini.

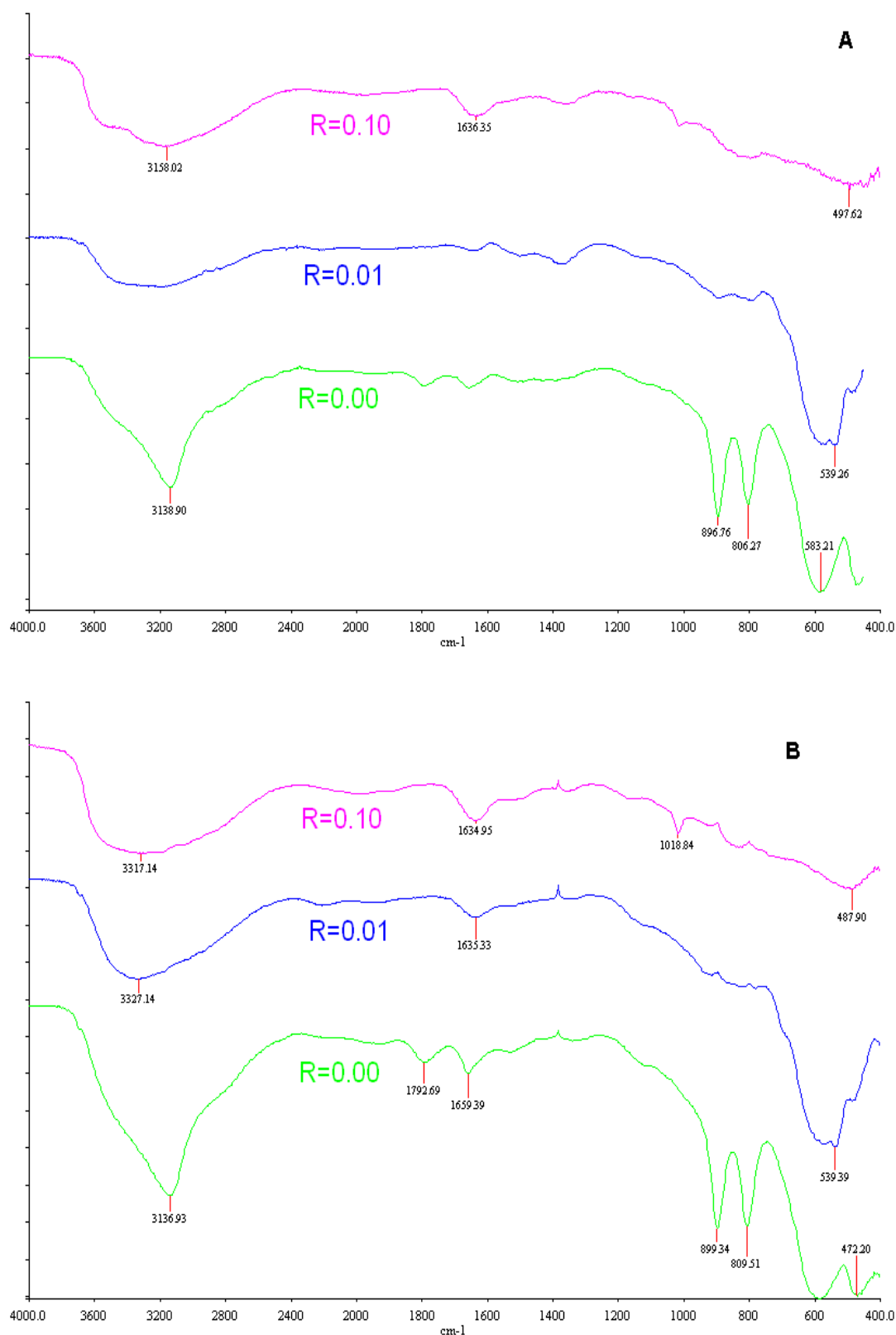


Figura 4.10: Spettri IR dei campioni preparati a pH 10.0 a rapporto molare iniziale As/Fe pari a 0, 0.01 e 0.10 dopo un mese (A) e sette mesi (B) d'invecchiamento a 50°C.

4.3.2.1.2. Area superficiale

I campioni sintetizzati a pH diversi, in assenza o presenza di arseniato hanno mostrato estensione di area superficiale, determinata per adsorbimento di acqua, molto diversa sia fra ciascun precipitato sia dopo tempi diversi di invecchiamento (Fig. 4.11)

Dopo un mese di invecchiamento a 50°C i campioni che hanno mostrato ai raggi X presenza di materiale a scarso ordine cristallino sono risultati caratterizzati da area superficiale molto elevata e variabile tra 133 m²/g a 212 m²/g (Fig. 4.11). Come era facilmente prevedibile i campioni che non hanno mostrato alcuna presenza di ossidi cristallini sono risultati avere area superficiale più elevata (176-212 m²/g), come ad esempio, i campioni preparati a rapporto molare As/Fe (R) pari a 0.1. Inoltre, tra i campioni che alle indagini all'IR e ai RX sono risultati cristallini, mostrano area superficiale minore.

Appare a prima vista sorprendente che i precipitati ottenuti a R=0.10 ma a pH iniziali diversi, tutti caratterizzati da presenza di materiali non cristallini o a scarso ordine cristallino, mostrino area superficiale più elevata a pH 7.0 e 10.0 che a pH 4.0. Infatti i campioni sintetizzati a pH 7.0 e 10.0 hanno mostrato rispettivamente superficie specifica pari a 212 e a 209 m²/g per i campioni invecchiati 1 mese a 50°C e 130 e 116 m²/g per quelli invecchiati 7 mesi. Viceversa, quelli ottenuti a pH 4.0 risultano caratterizzati da un'area superficiale, rispettivamente di 176 m²/g dopo un mese e 92 m²/g dopo 7 mesi.

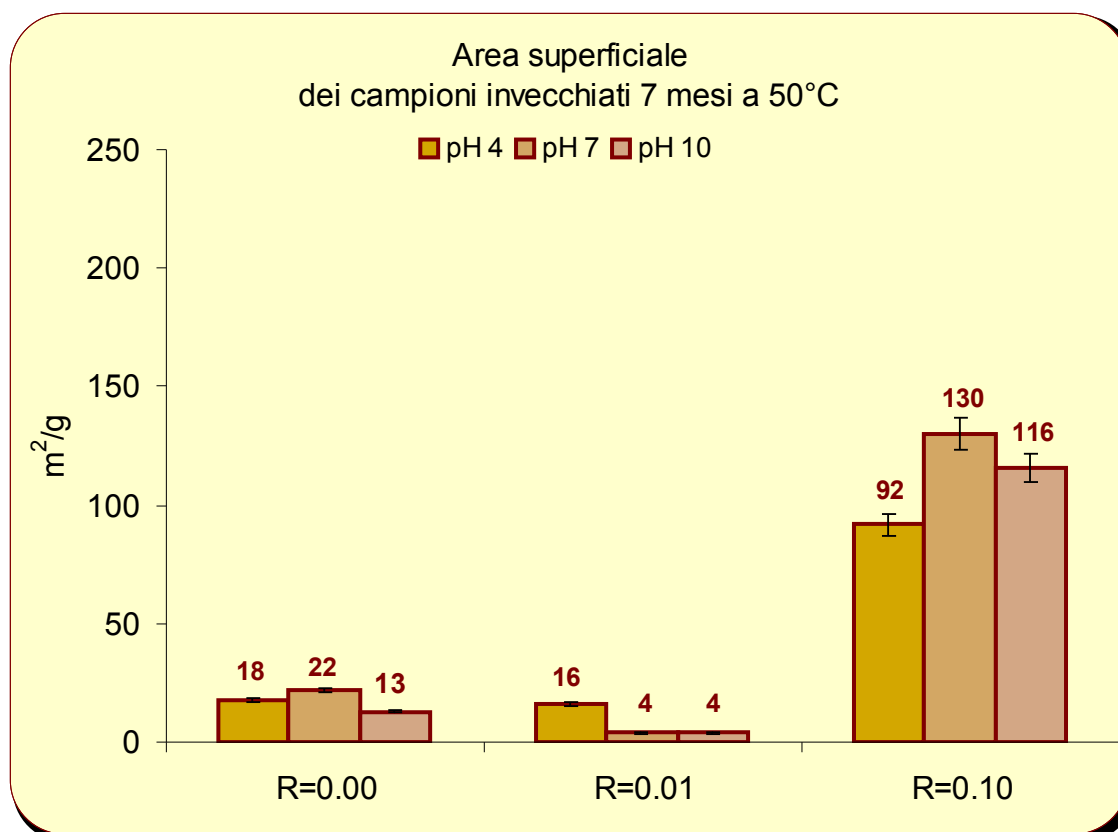
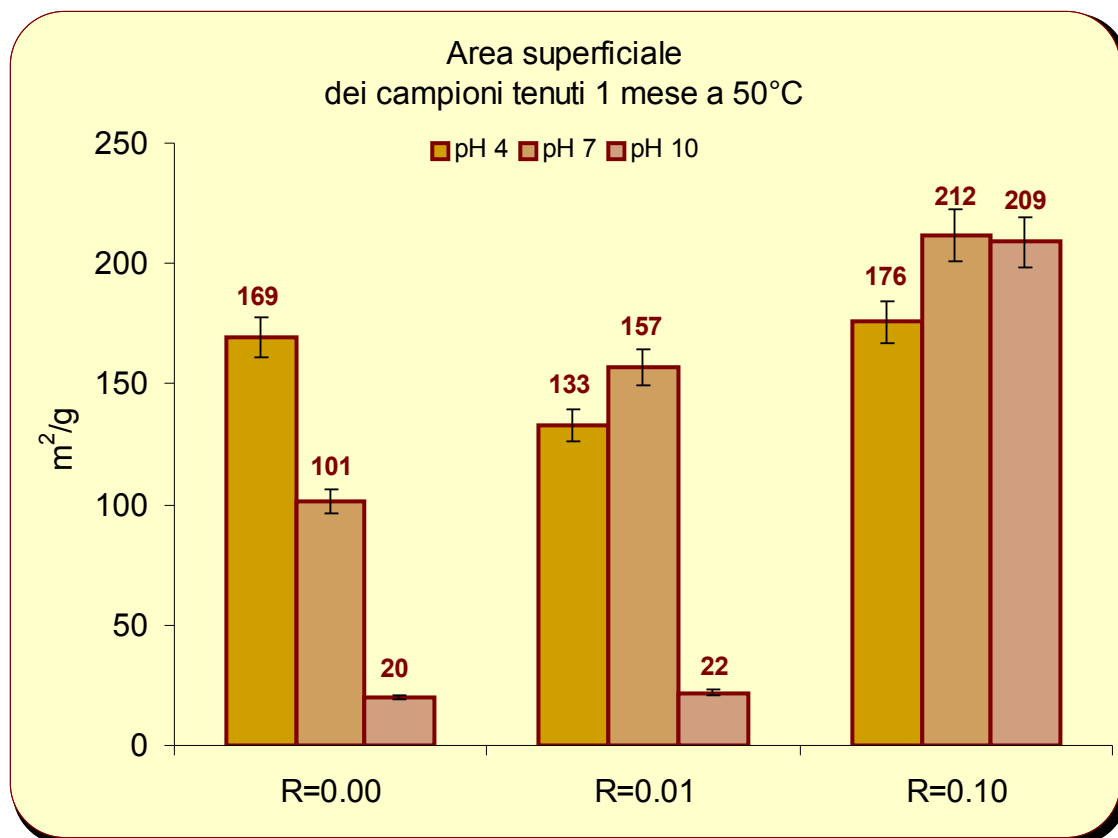


Figura 4.11: Area superficiale dei campioni preparati a pH 4.0; 7.0 e 10.0 a rapporto molare iniziale R=0; R0.01 e R=0.10 e tenuti a 50°C per 1 o 7 mesi.

Tale differenza può essere dovuta al maggior contenuto di arseniato presente nei materiali sintetizzati a pH più bassi. Infatti, è noto che leganti organici ed inorganici vengono adsorbiti sulle superfici di ossidi o di minerali a carica variabile più a pH acidi che a pH neutro o alcalini (Hsu, 1989; Violante et al. 2002). La maggior presenza di arseniato può causare aggregazioni fra le particelle degli ossidi con conseguente diminuzione delle superfici esposte. L'aggregazione di particelle risulta inoltre più forte a pH acidi che a pH alcalini.

I campioni sintetizzati a pH diversi e a $R=0.01$ hanno mostrato area superficiale tanto meno estesa quanto più alto il pH iniziale di sintesi. Infatti il campione ottenuto a pH 4.0 è risultato caratterizzato da area superficiale pari a $133 \text{ m}^2/\text{g}$, mentre il campione ottenuto a pH 10.0 è risultato caratterizzato da area superficiale di soli $22 \text{ m}^2/\text{g}$. Questi risultati sono di facile comprensione sapendo, dai dati mineralogici ottenuti ai raggi X e all'IR, che a pH 4.0 l'arseniato ha inibito la formazione di cristalli mentre a pH 10.0 il più basso contenuto di arseniato rispetto ai campioni precedentemente descritti, non ha impedito la cristallizzazione di idrossido di ferro. Secondo logica l'area superficiale dovrebbe diminuire al cresce del pH, ma si allontana da tale andamento il campione preparato a pH 7.0. Questa e altre discrepanze sono comprensibili se si tiene conto che la determinazione dell'area superficiale dà sempre un valore indicativo e non reale della area superficiale esposta di minerali o di suoli in generale. Infatti, la molecola adsorbente usata nella determinazione della superficie specifica può penetrare o non nei meso- e micropori a seconda delle caratteristiche chimiche e chimico fisiche delle molecole adsorbite che dovrebbero formare un monostrato sulle superfici dei minerali adsorbenti. Ad

esempio, l'etilenglicolmonoetere (EGME) è capace di penetrare tra gli strati espandibili di una montmorillonite e nei macro- e mesopori di ossidi in generale, ma non può penetrare nei micropori. Viceversa l'azoto non riesce a penetrare tra gli strati espandibili dei fillosilicati nei meso- e micropori. Così alcune molecole possono determinare, almeno in parte, l'area superficiale "totale" (EGME), mentre altre solo l'area superficiale esterna (N_2).

Tutti i campioni, indistintamente, hanno mostrato area superficiale più bassa dopo 7 mesi che dopo 1 mese di invecchiamento. L'area superficiale dei campioni sintetizzato in assenza di As drasticamente diminuisce, mentre quella dei campioni sintetizzato alla massima concentrazione di As ($R=0.10$), si è spesso drasticamente ridotta (circa del 50%). Evidentemente nei campioni nei quali la cristallizzazione di idrossidi di ferro è proseguita con continuità nel tempo si è avuta una sensibile diminuzione dell'area superficiale. Nei campioni, invece, in cui il materiale è rimasto sostanzialmente invariato dal punto di vista mineralogico come, ad esempio, nei campioni in cui si è accertata presenza di ferridrite il decremento di area superficiale è da attribuirsi ad un, se pur lieve, aumento di ordine cristallino degli ossidrossidi di sintesi. Ai raggi X, infatti, questi campioni hanno mostrato dopo 7 mesi a 50°C picchi slargati ma in maniera minore che nei campioni invecchiati soltanto 1 mese (dati non riportati).

4.3.2.1.3. Analisi chimica dei precipitati

Tutti i campioni invecchiati 1 e 7 mesi sono stati sottoposti a dissoluzione selettiva con reagenti chimici. Sono state adoperate soluzioni di acido cloridrico 6.0 M o di acido ossalico/ossalato a pH 3.0. La prima soluzione (HCl) permette di determinare la quantità totale di ferro presente nei campioni sia cristallini che non cristallini

essendo capace di solubilizzare tutti i precipitati di ferro, anche quelli ben cristallizzati e di notevoli dimensioni. Viceversa, la soluzione di acido ossalico/ossalato a pH 3.0 dà utili informazioni sul contenuto di ferro presente in precipitati non cristallini o a scarso ordine cristallino non essendo capace di solubilizzare ossidi ben cristallizzati (goetite ed ematite).

Dai dati ottenuti e riportati nella Figura 4.12 è possibile avere utile indicazione della quantità di ferro presente in ossidi non cristallini, e dal rapporto Fe solubilizzato in acido ossalico/ossalato e Fe totale è stato possibile valutare il rapporto relativo di materiale a scarso ordine cristallino rispetto al Fe totale.

Appare evidente, osservando la Figura 4.12 che i rapporti Fe_{ox}/Fe_{tot} aumentano all'aumentare del rapporto molare iniziale As/Fe, Questo andamento è imputabile all'effetto destabilizzante che l'arsenico ha sulla cristallizzazione degli ossidi.

Bisogna, tuttavia, notare anche che i rapporti Fe_{ox}/Fe_{tot} risultano essere usualmente più elevati, a parità di rapporto iniziale As/Fe, nei campioni a pH 4.0 rispetto a quelli a pH 7.0 e 10.0. Infatti, il rapporto Fe_{ox}/Fe_{tot} risulta nei campioni privi di As uguale a 0.37, 0.27 e 0.02 rispettivamente a pH 4.0, 7.0 e 10.0. Per i campioni a $R = 0.01$, il rapporto Fe_{ox}/Fe_{tot} assume valori pari a 0.36, 0.19 e 0.04 al crescere del pH. Infine, i campioni preparati alla più alta concentrazione di As ($R=0.10$) mostrano valori del rapporto Fe_{ox}/Fe_{tot} pari a 0.36 a pH 4.0 e 7.0 e a 0.29 a pH 10.

Inoltre, in accordo con gli studi ai raggi X e all'infrarosso, il rapporto Fe_{ox}/Fe_{tot} diminuisce con l'invecchiamento, tranne per i campioni preparati al più alto contenuto di As ($R=0.10$) in cui tale rapporto rimane invariato, poiché anche dopo invecchiamento risulta marcata la destabilizzazione determinata dall'arsenico sulla cristallizzazione della ferridrite.

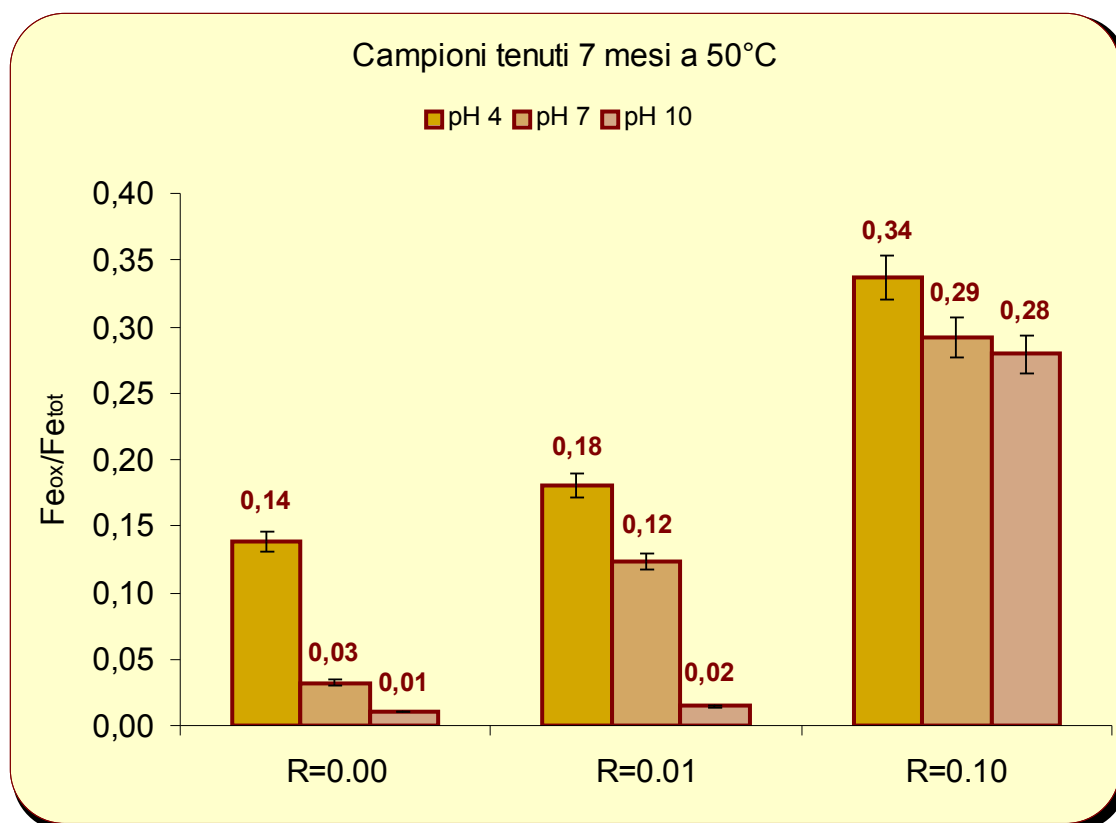
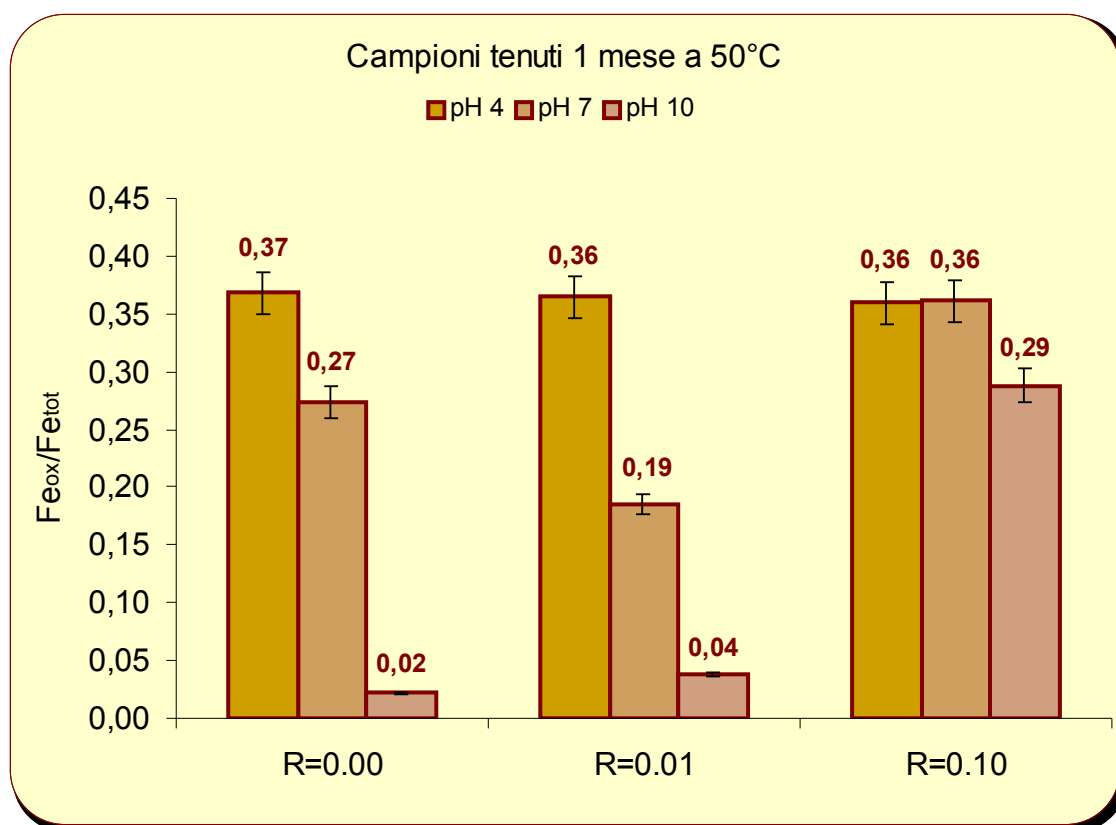


Figura 4.12: Rapporto Fe_o/Fe_t in relazione al rapporto As/Fe iniziale dei campioni preparati a pH 4.0; 7.0 e 10.0, a rapporto molare iniziale $R=0$, $R=0.01$ e $R=0.10$ e tenuti a 50°C per 1 e 7 mesi

4.3.2.2. *Reattività dei precipitati del ferro*

4.3.2.2.1 Adsorbimento di fosfato.

Sugli ossidi di ferro ottenuti a pH 4.0, 7.0 e 10.0 ed invecchiati 1 mese a 50°C, sono state determinate isoterme di adsorbimento di fosfato.

Le quantità di fosfato adsorbite sono state diagrammate utilizzando l'equazione di Langmuir.

$$S = S_m KC / 1 + KC$$

Dove:

S = quantità di fosfato adsorbito espresso in mmoli/Kg;

S_m = quantità massima di fosfato che può essere adsorbita sul materiale;

C = concentrazione del fosfato nella soluzione all'equilibrio (mmoli/L);

K = costante che permette di valutare l'energia con cui il fosfato è fissato sul materiale.

La Figura 4.13 mostra le isoterme di adsorbimento del fosfato sui campioni formati a pH 4.0. Il campione ad R=0.10 ha mostrato la più bassa capacità di adsorbire gli ioni fosfato, mentre il campione ad R=0 e R=0.01 hanno mostrato un adsorbimento molto più elevato ed abbastanza simile. Tale andamento è abbastanza sorprendente poiché il campione ottenuto ad R=0.10 ha mostrato area superficiale più elevata (176 m²/g) rispetto a quella degli altri campioni (133 e 169 m²/g per gli ossidi a R=0 e R=0.01 rispettivamente). Inoltre, il contenuto di materiale a scarso ordine cristallino (ferridrite), che presentano alta reattività nei confronti del fosfato (Sparks, 1999; Violante, 2002), è risultato più elevato nei

campioni ottenuti a $R=0.10$ e 0.01 che sul campione sintetizzato a $R=0.10$ (Fig. 4.5). Una possibile spiegazione di tale risultato è che la presenza di più elevate concentrazioni di ioni arseniato presenti sulle superfici del campione ottenuto a $R=0.10$ potrebbero fortemente competere con gli ioni fosfato impedendone, almeno in parte, la fissazione (Violante e Pigna, 2002).

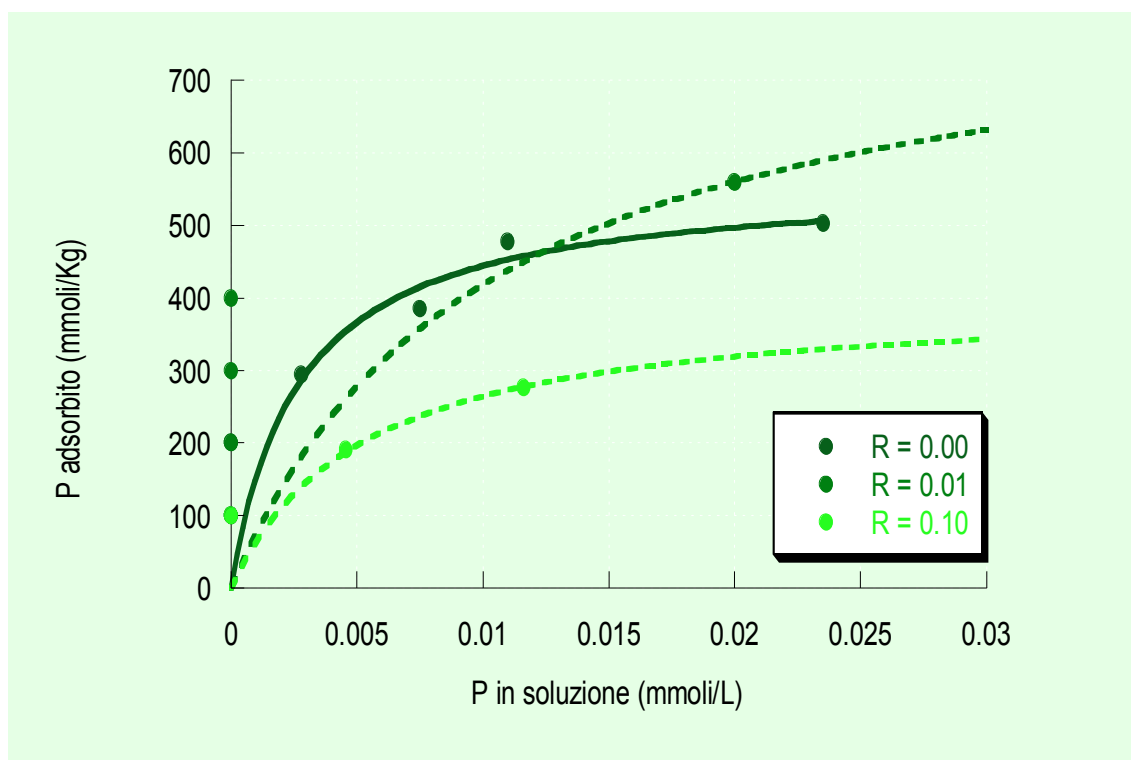


Figura 4.13: Isoterme di adsorbimento del fosfato sui campioni formati a pH 4.0 e invecchiati un mese a 50°C.

E' noto che la presenza di anioni organici ed inorganici, fissati sulle superfici di minerali a carica variabile, diminuiscono anche sensibilmente il punto di carica zero delle superfici che diventano pertanto più negative (Sposito, 1996; Violante et al. 2002). E' logico quindi che più alto il contenuto di arseniato presente negli ossidi, più basso il punto di carica zero e quindi relativamente più bassa l'affinità del fosfato per le superfici.

La Figura 4.14 mostra le isoterme di adsorbimento del fosfato sui campioni formati a pH 7.0 dopo 1 mese di invecchiamento.

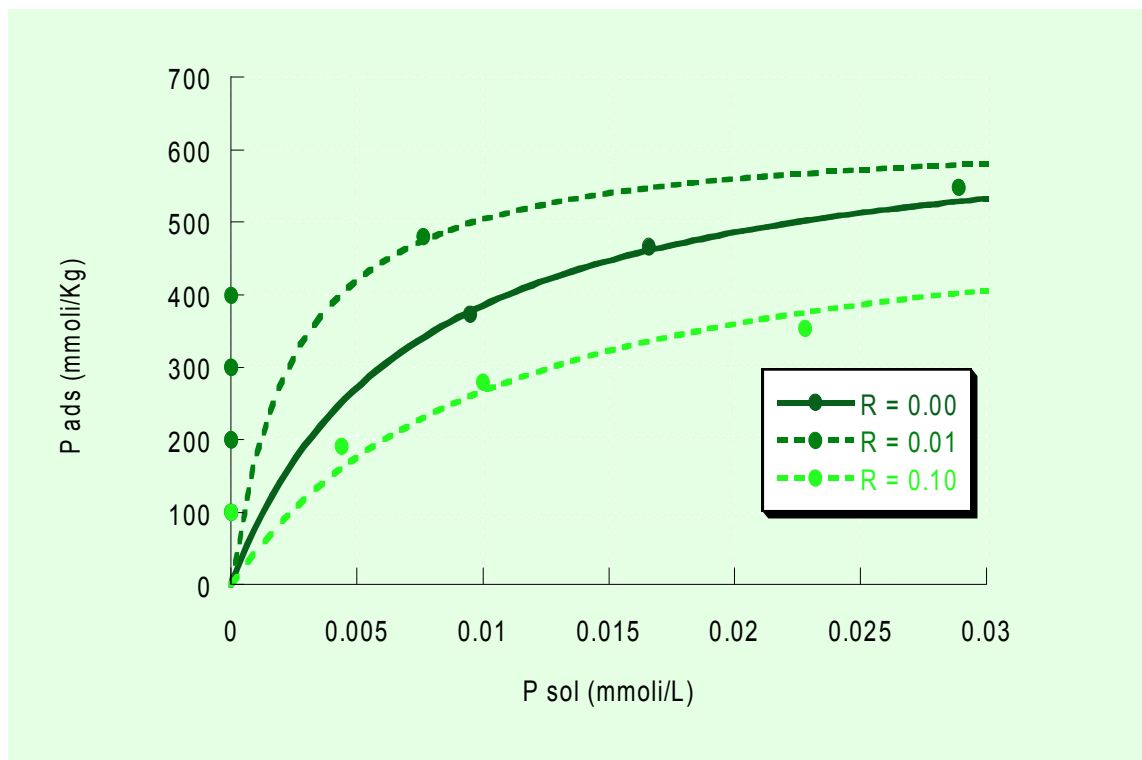


Figura 4.14: Isotherme di adsorbimento del fosfato sui campioni formati a pH 7.0 e invecchiati un mese a 50°C.

Anche in questo caso il campione $R=0,10$, caratteristico della sola presenza di ferridrite, ha mostrato una capacità di adsorbire gli ioni fosfato inferiore ai campioni $R=0,00$ e $R=0,01$, dovuta alla maggiore concentrazione di As in superficie.

Il campione ad $R=0$ ha mostrato minore capacità di adsorbire gli ioni fosfato rispetto al campione ad $R=0,01$. Ciò è dovuto alla cristallinità dei minerali presenti nei singoli campioni. Infatti l'ossido ad $R=0$, costituito prevalentemente da goetite, ha area superficiale e quindi capacità adsorbente molto più bassa rispetto al campione ad $R=0,01$ costituito da ferridrite con tracce di ematite a scarso ordine cristallino.

Le isoterme d'adsorbimento effettuate con i campioni sintetizzati a pH 10.0 hanno dato conferma dei risultati finora descritti.

4.3.2.2.2. Desorbimento di arseniato in presenza di fosfato

In Figura 4.15 vengono riportate le quantità di arseniato desorbito dai campioni preparati a rapporto iniziale As/Fe = 0,10 a differenti pH dopo aggiunta di quantità crescenti di ioni fosfato.

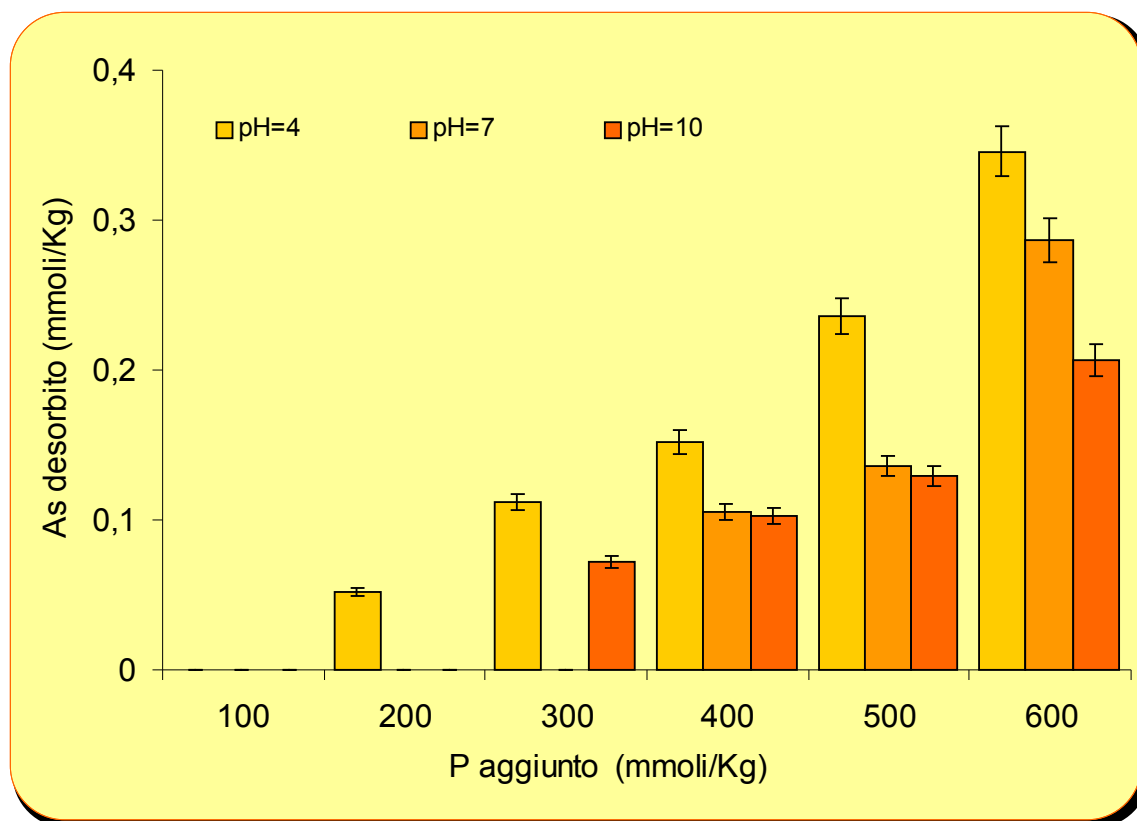


Figura 4.15: Desorbimento di arseniato da parte di fosfato dai campioni preparati a rapporto iniziale As/Fe = 0,1 e a pH 4.0, 7.0 e 10.0.

Appare evidente che la quantità di arseniato desorbito, a parità di fosfato aggiunto, è risultata usualmente più elevata nei campioni preparati a pH iniziale più bassi. Infatti, i campioni preparati a pH 4.0 desorbono As già quando vengono aggiunti solo 200mmoli/Kg di fosfato, mentre per i campioni preparati a pH maggiori il desorbimento si verifica solo aggiungendo più elevate concentrazioni di P (300-400mmoli/Kg). Inoltre, a parità di fosforo aggiunto le quantità di arsenico desorbito risultano sempre maggiori per i campioni preparati a pH 4.0 che per quelli preparati a pH 7.0 e 10.0, anche se tale differenza diminuisce all'aumentare del P

aggiunto. Infatti, quando vengono aggiunti 400 o 500 mmoli/Kg di P, il desorbimento di As nei campioni preparati a pH 4.0 risulta del 50% superiore a quello che si verifica nei campioni preparati a pH 7.0 e 10.0. Tale differenza si riduce al 20-30% qualora si aggiungono 600 moli/Kg di P.

Il maggior desorbimento di As dagli ossidi ottenuti a pH 4.0 rispetto a quelli ottenuti a pH più elevati è dovuto alla maggior presenza di ioni As sulle superfici dei primi. E' noto, infatti, che l'arsenico è adsorbito in quantità più elevate a pH acidi.

Il fosfato tende a desorbire quantità maggiori di arseniato dalle superfici dei campioni sintetizzati a pH 4.0 in quanto la percentuale dei siti di adsorbimento occupati da As è maggiore rispetto a quelli ottenuti a pH maggiori.

Nei precipitati a più scarso ordine cristallo l'arseniato è presente all'interno della struttura e solo in parte adsorbito sulle superfici esterne, mentre i processi di cristallizzazione tenderebbero ad aumentare la quantità di arsenico in superficie. L'arseniato presente sulle superfici esterne può essere almeno in parte desorbito dal fosfato. Ovviamente maggiore la quantità di fosfato aggiunta maggiore la quantità di arseniato desorbito.

Analogamente con il procedere dell'invecchiamento la cristallinità dei minerali inizialmente ottenuti tende ad aumentare. Per tal motivo l'arseniato inizialmente presente all'interno dei precipitati tende ad essere parzialmente rilasciato e, quindi, di nuovo adsorbito sulle superfici esterne. In conseguenza di ciò la quantità di arseniato desorbibile tende ad aumentare con l'invecchiamento essendo maggiore la quantità di arseniato presente sulle superfici esterne.

La quantità di As desorbito dagli ossidi è, comunque, percentualmente molto bassa (<10%) rispetto alle quantità di

elemento coprecipitato. Evidentemente gli ioni arseniato presenti all'interno dei precipitati non possono essere rimossi anche in presenza di quantità elevate di P. E' stato accertato, altresì, che anche gli ioni inizialmente fissati sulle superfici esterne possono, non solo, migrare all'interno dei micro e meso pori degli ossidi, ma formano anche legami con gli ioni Fe sempre più forti. Pertanto anche gli ioni arseniato adsorbiti sulle superfici esterne tendono ad essere desorbiti con sempre maggiore difficoltà.

4.4. Conclusioni

La presenza di As inibisce o rallenta tremendamente la trasformazione della ferridrite in ematite e ne determina una variazione nella struttura cristallina, passando da una forma tondeggiante-romboedrica dei cristalli privi di As ad una ovoidale in quelli a bassissime concentrazioni di As, per avere cristalli ellipsoidali quando l'As è presente in percentuali relativamente elevate. Inoltre, è stato accertato che solo un quarto dell'As presente nella soluzione iniziale è coprecipitato nell'ematiti finali.

I risultati hanno chiaramente dimostrato che gli ioni arseniato coprecipitato con ioni Fe influenzano notevolmente i processi idrolitici del ferro. In assenza o in presenza di basse concentrazioni di arseniato ($R = 0$ e 0.01) si ottengono ossidi di Fe (goethite e/o ematite), anche se la presenza di arseniato comunque rallenta la cinetica di cristallizzazione portando anche alla formazione di quantità notevoli di materiali a scarso ordine cristallino. A rapporto molare iniziale As/Fe pari a 0.1 si ottiene solo ferridrite anche a pH molto elevati.

La presenza di concentrazioni crescenti di arseniato ha facilitato, quindi, la formazione di precipitati la cui area superficiale è risultata più elevata per formazione di materiali a scarso ordine cristallino. L'area superficiale di tutti i campioni è sempre diminuita con l'invecchiamento.

L'adsorbimento del fosfato sugli ossidi preparati in assenza o presenza di arseniato è risultato funzione di vari fattori, quali la natura mineralogica del campione, le proprietà di superficie (area superficiale, PCZ, porosità etc.), e la quantità di arseniato adsorbito sulle superfici. E' stato accertato che la presenza di precipitati non ben cristallizzati aumenta l'adsorbimento del fosfato, mentre la diminuzione del PCZ, causata dalla presenza di As sulle superfici,

l'aggregazione delle particelle, la presenza di quantità elevate di As che competono con il P per i siti di adsorbimento, ne sfavoriscono l'adsorbimento.

Le quantità di ioni arseniato desorbiti dal fosfato sono state sempre basse e certamente inferiori al 10% dell'arseniato totale presente nei precipitati.

Tali risultati dimostrano che l'arseniato coprecipitato con il ferro può rimanere inglobato all'interno degli ossidi risultando difficilmente desorbibile anche dopo prolungato invecchiamento. La coprecipitazione di As/Fe potrebbe essere utilizzata per il disinquinamento di acque inquinate.

5. CONSIDERAZIONI FINALI

Dai risultati ottenuti nelle nostre ricerche appare evidente la forte affinità dell'arseniato per componenti del suolo contenenti ioni ferro.

Ioni inorganici (fosfato) ed organici (malato) competono con gli ioni arseniato per i siti di adsorbimento dei minerali a carica variabile, ma la loro capacità di impedire la fissazione dell'arseniato o di facilitarne il desorbimento su/da tali minerali è influenzata dalla natura e mineralogia di tali componenti del suolo.

Fosfato e malato rallentano la cinetica di adsorbimento di ioni arseniato più su ossidi di alluminio che su ossidi di ferro e ne facilitano il desorbimento più da quelli che da questi.

Certamente nei suoli l'aggiunta di fertilizzanti fosfatici può influire sensibilmente sulla mobilità e biodisponibilità dell'elemento tossico. Inoltre, nella rizosfera la presenza di essudati radicali facilita le reazioni di desorbimento di arseniato, rendendolo più disponibile per piante e microrganismi presenti in quantità più elevate all'interfaccia suolo-pianta.

Negli ambienti naturali ioni ferro ed arseniato possono coprecipitare formando precipitati di diversa natura, composizione chimica e reattività nei confronti di nutrienti ed inquinanti. La presenza di arseniato rallenta le reazioni idrolitiche del ferro inibendo la cristallizzazione di ematite e/o goethite e favorendo la formazione di ossidi a scarso ordine cristallino come la ferridrite.

La coprecipitazione di arseniato con ioni ferro è importante non solo per la comprensione di possibili reazioni a cui va incontro questo materiale negli ambienti naturali ma anche per la rimozione di questo elemento tossico da acque inquinate. Reazioni di adsorbimento su e coprecipitazione in ossidi di ferro sono, infatti, usualmente utilizzate per rimuovere l'arsenico in acque di falda.

6. BIBLIOGRAFIA

Adriano D.C. (1986). Trace Elements in the Terrestrial Enviroment. Springer-Verlag, New York, pp. 533.

Bailey J., Brinker C.J. and Mecartney M. (1993). *Growth mechanisms of iron oxide particles of differing morphologies from the forced hydrolysis of ferric chloride solution.* Journal of Colloid and Interface Science 157: 1-13

Bowell, R. J. (1994). *Sorption of arsenic by iron oxides and oxyhydroxides in soils.* Appl. Geochem. 9, 279-286.

Clarkson T.W. (1993) *Molecular and ionic mimicry of toxic metals.* Annu. Rev. Pharmacol. Toxicol., 32, 545-571.

Colombo C. (1993). *Adsorciòn y desorciòn del fosfato en hematites de diferentes propiedades morfològicas y cristalinas.* Ph.D.thesis, Univ.Còrdoba,Spain, 118 pp.

Cornell R.M. and Giovanoli R. (1985). *Effect of solution condition on the proportion and morphology of goethite formed from ferrihydrite.* Clays and Clay Minerals, 33: 424-432.

Cornell R.M. and Giovanoli R. (1986). *Factors that govern the formation of multi-domainic goethites.* Clays and Clay Minerals, 34: 557-564.

Cornell R.M. and Schwertmann U. (1996). *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses.* VCH, Weinheim.

De Cristofaro A., He J.Z., Zhou D. and Violante A. (2000). *Sorption of phosphate and tartrate on hydroxy-aluminum-oxalate coprecipitates.* Soil Sci. Soc. Am. J. 64: 1347-1355.

Fendorf S., Eich M.J., Grossl P. and Sparks D.L. (1997). *Arsenate and chromate retention mechanisms on goethite. 1. Surface structure.* Environ. Sci. Technol. 31:315-320.

Fordham A.W. and Norrish K. (1983). *The nature of soil particles particularly those reacting with arsenate in a series of chemically treated samples.* Aust. J. Soil Res. 21:455-477

Goldberg S. (1986). *Chemical modeling of arsenate adsorption on aluminium and iron oxide minerals.* Soil Sci. Soc. Am. J. 50:1154-1157.

Harter R. D. (1983). *Effect of soil pH on adsorption of lead, copper, zinc, and nickel.* Soil Science Society of America Journal 47: 47-51.

He Q.H., Leppard G., Paige C.R. and Snodgrass W.J. (1996). *Transmission electron microscopy of a phosphate effect on the colloid structure of iron hydroxide.* Water Research 6: 1345-1352.

Hsia T.H., Lo S.L., Lin C.F. and Lee D.Y. (1994) *Characterization of arsenate adsorption on hydrous iron oxide using chemical and physical methods.* Colloids Surf. A: Physicochemical and Engineering Aspects 85: 1-7.

Hsu P.H. (1989). *Aluminum hydroxides and oxyhydroxides.*, pp. 331-378. In: (J.B. Dixon and S.B. Weed, Eds), *Minerals in Soil Environments*. 2nd edition. Soil Sci. Soc. Am., Book Ser. no.1, Madison, WI.

Hsu P.H. and Wang M.K. (1980). *Crystallization of goethite and haematite at 70°C.* Soil Sci. Soc. Am. J. 44: 143-149.

Huang P.M. and Violante A. (1986). *Influence of organic acids on crystallization and surface properties of precipitation products of aluminum.* pp. 159-221 In: (P.M. Huang and M. Schnitzer, Eds) *Interactions of Soil Minerals with Natural Organics and Microbes*. Spec. Publ. No. 17. Soil Science Society of America, Madison WI.

Inskeep W. P. (1989). *Adsorption of sulfate by kaolinite and amorphous iron oxide in the presence of organic ligands.* J. Environ. Qual. 18: 379-385.

Jackson T.A. (1998). *The Biogeochemical and Ecological Significance of Interactions between Colloidal Minerals and Trace Elements.* pp. 93-205. In: (A. Parker and J.E. Rae, Eds). *Environmental Interactions of Clays*. Springer-Verlag, Berlin.

Kenney L.J. and Kaplan J.H. (1988) *Arsenate substitutes for phosphate in the human red cells sodium pump and anion exchanger.* J. Biol. Chem., 263, 7954-7960.

Kinniburgh D.G. and Jackson M.L. (1976). *Adsorption of alkaline earth, transition and heavy metal cations by hydrous oxides gels of iron and aluminum.* Soil Sci. Soc. Am. J. 40: 796-799.

Liu F., Xu F. L., Li X. Y., Wang Y. J. E. and Zeng G. Q. (1994). *Types of crystalline iron oxides and phosphate adsorption in variable charge soils.* Pedosphere. 4, 35-46.

Liu F., He J., Colombo C. and Violante A. (1999). *Competitive adsorption of sulfate and oxalate on goethite in the absence or presence of phosphate.* Soil Science. 164, 3: 180-189.

Liu F., De Cristofaro A., and Violante A. (2001) *Effect of pH phosphate and oxalate on the adsorption/desorption of arsenate on/from goethite.* Soil Sci. 166: 197-208.

Livesey N.T., and Huang P.M. (1981). *Adsorption of arsenate by soils and its relation to selected chemical properties and anions.* Soil Sci. 131:88-94.

Lucisano A. (1989) *Inquinamento da imprenditoria industriale: i metalli pesanti.* Atti S.I.S.Vet. XLIII, 85-98.

Lumsdon D.G., Fraser A.R., Russell J.D. and Livesey N.T. (1984). *New infrared band assignments for the arsenate ion adsorbed on synthetic goethite (α -FeOOH).* J.Soil Sci. 35,381-386.

Matijevic E. and Scheiner P. (1978). *Ferric hydrous oxide sols III. Preparation of uniform particles hydrolysis of Fe(III)-chloride, -nitrate, -perchlorate solution.* Journal of Colloid and Interface Science, 63: 509-522

Melamed R., Jurinac J.J., and Dudley L.M. (1995). *Effect of adsorbed phosphate on transport of arsenate through an oxisol.* Soil Sci. Soc. Am. J. 59: 1289-1294.

Michel P. (1987) *L'arsenic en milieu marin: sinthese bibliographique.* Rev. Trav. Inst. Peches marit., 49, 175-185

Momplaisir G.M., Blais J.S., Quinteiro M. and Marshall W. (1991) *Determination of Arsenobetaine, Arsenocholine, and Tetramethylarsonium Cations in Seafood and Human Urine by Hight-Performance Liquid Chromatography-Thermochemical Hydride Generation-Atomic Absorption Spectrometry.* J. Agric. Food Chem, 39, 1448-1451.

Murphy J. and Riley J.P. (1962). *A modified single solution method for of determination of phosphate in natura waters.* Analytica Chimica Acta, 27:31-36.

Nagarajah S., Posner A. M. and Quirk J. P. (1970). *Competitive adsorption of phosphate with polygaracturonate and other organic anions on kaolinite and oxide surface.* Nature. London. 228: 83-84.

Olson R.V. and Ellis R.Jr., (1982). *Iron.* In *Methods of Soil Analisis*, part 2, 2nd edition, A.L. Page, R.H.Miller and D.R. Keener, eds ., ASA and SSSA, Medison, WI: 301-312.

O'Neill P. (1995). *Arsenic.* In: Alloway, B.J. (Ed.), *Heavy Metals in Soils.* Chapman and Hall, Glasgow, pp. 105-121.

O'Really S.E., Strawn D.G. and Sparks D.L. (2001). *Residence time effects on arsenate adsorption/desorption mechanisms on goethite.* Soil Sci. Soc. Am. J. 65:67-77.

Ozaki M., Krathovil S. and Matijevic E. (1984) *Formation of monodispersed spindle type haematite particles.* Journal of Colloid and Interface Science, 137, 546-549.

Peryea F.J. (1991). *Phosphate induced release of arsenic from soil contaminated with lead arsenate.* Soil Sci. Soc. Am. J. 55: 1301-1306.

Phillips D.J.H. and Depledge M.H. (1985) *Metabolic pathway involving arsenic in marine organism: a unifying hypothesis.* Mar. Environ. Res., 17, 1-12.

Quirk J. P. (1955). *Significance of surface area calculated from water vapour sorption isotherms by use of the B. E. T. equation.* Soil Sci. 80: 423-430.

Reeves N.J. and Mann S. (1991). *Influence of inorganic and organic additives on the tailored synthesis of iron oxides.* Journal of Chemical Society – Faraday Transactions, 87:3875-3880.

Reilly C. (1991) *Metal Contamination of Food.* 2nd ed., Elsevier, Essex, 152-175.

Roy W.R., Hassett J.J. and Griffin R.A. (1986). *Competitive coefficient for the adsorption of arsenate, molybdate, and phosphate mixtures by soils.* Soil Sci. Soc. Am. J. 50:1176-1182.

Schwertmann U. (1985). *The effect of pedogenic environments on iron oxide minerals.* Adv. Soil Sci. 1: 172-200.

Schwertmann U., Kodama H. and Fisher W.R. (1986). *Mutual interactions between organics and iron oxides.* pp. 223-250. In: (P.M. Huang and M. Schnitzer, Eds). *Interaction of Soil Minerals with natural Organics and Microbes.* SSSA Spl. Pub. 17. SSSA, Madison, WI.

Schwertmann U. and Murad E. (1983). *Effect of pH on the formation of goethite and Hematite from ferrihydrite.* Clays and Clay Minerals, 31: 277-284.

Schwertmann U. and Taylor R. M. (1972). *The transformation of lepidocrocite to goethite.* Clays and Clay Minerals, 31: 277-284.

Schwertmann U. and Taylor R. M. (1989). *Iron oxides.* In Minerals soil environments. 2nd Edition (J. B. Dixon and S. B. Weed, eds.) SSSA Book Series, no 1 Soil Science Society of America, Madison, WI, pp. 379-438.

Smith E., Naidu R. and Alston A.M. (1988). *Arsenic in the soil environment: a review.* Adv.Agron. 64: 149-195.

Sparks D. L. (1995). *Environmental Soil Chemistry.* Academic Press, San Diego.

Sposito G. (1996). *The Environmental Chemistry of Aluminum* 2nd ed. CRC Press, Lewis Pub, London.

Sumner M. E. (eds.). (2000). Environmental Soil Chemistry. Academic Press, San Diego.

Sun X. and Doner H.E. (1996). *An investigation of arsenate and arsenite bonding structures on goethite by FTIR.* Soil Sci. 161:865-872.

Towe K.M. and Brandley W.F. (1967). *Mineralogical constitution of colloidal "hydrrous ferric oxides"* Journal of Colloid and Interface Science. 24: 384-392.

Violante A., Colombo C. and Buondonno, A. (1991). *Competitive adsorption of phosphate and oxalate by aluminum oxides.* Soil Sci. Soc. Am. J. 55: 65-70.

Violante A. and Huang P. M. (1989). *Influence of oxidation treatments on surface properties and reactivities of short range ordered products of aluminum.* Soil Science Society of America Journal, 53, 1402-1407.

Violante A. and Gianfreda L. (2000). *Role of biomolecules in the formation of variable-charge minerals and organo-mineral complexes and their reactivity with plant nutrients and organics in soil.* In: Soil Biochemistry Vol. 10. (J-M. Bollag and G. Stotzky, Eds). (In press).

Violante A., Pigna M., Ricciardella M. and Gianfreda L. (2002). *Adsorption of phosphate on variable charge minerals and soil as affected by organic and inorganic ligands.* In Soil Mineral-Organic Matter-Microorganism Interaction and Ecosystem Health.

Developments in Soil Science Elsevier 28A. Dynamics, Mobility and Transformations of Pollutants and Nutrients. (Violante A., Huang P.M., Bollag J-M. and Gianfreda L. Editors).

Violante A. and Pigna M. (2002). *Competitive sorption of arseniate and phosphate on different clay minerals and soil.* Soil Sci. Soc. Am.J. 66: 1788-1796.

Wefer K. and Misra C. (1987). *Oxides and hydroxides of aluminum.* Alcoa Technical, Paper 19, 92 pp.

Wettewrhahn-Jennette K. (1981) *The role of metals in carcinogenesis. Biochemistry and metabolism environ.* Health Perspect, 40, 233-252.

Woolson E.A., Axely J.H. and Kearney P.C. (1973). *The chemistry and phytotoxicity of arsenic in soils: Effect of time and phosphorus.* Soil Sci. Am. Proc. 37:254-259.

Yan-Chu H. (1994). Arsenic in the Environment. Part I: Cycling and Characterization. Nriagu J. (Ed.). John Wiley & Sons, New York, 17-49.